
LEMCKE & BUECHNER
812
BROADWAY
NEW YORK

JAHRBUCH DER CHEMIE.

O

JAHRBUCH DER CHEMIE.

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, C. A. BISCHOFF-RIGA, E. F. DÜRRE-AACHEN, J. M. EDER-WIEN, P. FRIEDLAENDER-WIEN, C. HÄUSSERMANN-STUTTGART, F. W. KÜSTER-MARBURG, J. LEWKOWITSCH-MANCHESTER, M. MÄRCKER-HALLE, F. RÖHMANN-BRESLAU, K. SEUBERT-HANNOVER.

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG.

V. JAHRGANG. 1895.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1896.

VORWORT.

Wieder hat das Jahrbuch der Chemie den Tod eines ausgezeichneten Mitarbeiters zu beklagen: vor wenigen Monaten ist R. Benedikt einer tückischen Krankheit zum Opfer gefallen. Der Zeitpunkt dieses traurigen Ereignisses liefs kaum hoffen, dafs es gelingen würde, genügend schnell Ersatz zu finden, um für diesen Jahrgang den Bericht über die Technologie der Fette rechtzeitig fertig zu stellen. Um so dankbarer ist es anzuerkennen, dafs Herr Dr. J. Lewkowitsch in Manchester auf die an ihn gerichtete Aufforderung sich sofort bereit erklärte, seine bewährte Kraft dem Jahrbuche zur Verfügung zu stellen. Er hat dem Berichte über die Technologie der Fette denjenigen über die Erdöle angeschlossen, welche bisher gemeinsam mit den Brennstoffen behandelt wurden. — Die physikalische Chemie ist von Herrn Dr. F. W. Küster in Marburg, welcher schon im Vorjahre bei der Abfassung dieses Kapitels mitwirkte, allein bearbeitet worden.

Weiter ist zu bemerken, dass Herr Professor Dürre in Folge von Arbeitsüberhäufung in dem speciellen Theile seines Kapitels nur die Metallurgie des Eisens behandeln konnte. Das Fehlende wird im nächstjährigen Berichte ergänzt werden.

Braunschweig, im Mai 1896.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

Verzeichnifs der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts-Braunschweig: Pharmaceutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff-Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. E. F. Dürre-Aachen: Metallurgie.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rath, und E. Valenta-Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender-Wien: Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Häufsermann-Stuttgart: Brennstoffe und anorganisch-chemische Technik; Explosivstoffe.

Dr. F. W. Küster-Marburg i. H.: Physikalische Chemie.

Dr. J. Lewkowitsch-Manchester: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. M. Märcker, Geh. Reg.-Rath, und W. Naumann-Halle a. S.: Agriculturchemie; Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Professor Dr. Richard Meyer-Braunschweig: Theer- und Farbenchemie.

Professor Dr. F. Röhmann-Breslau: Physiologische Chemie.

Professor Dr. K. Seubert-Hannover: Anorganische Chemie.

INHALTSVERZEICHNISS.

X.

XI.

XII.

XIII.

XIV.

XV.

Physikalische Chemie.

Von

F. W. Küster.

Das Jahr 1895 hat in die Reihen der um die physikalische Chemie Verdienten schmerzliche Lücken gerissen. Am 11. April verschied im 65. Lebensjahre Lothar Meyer, der Mitentdecker des periodischen Systems der Elemente. Nicht nur als Forscher, sondern auch als erfolgreicher Lehrer und Autor viel gelesener Bücher wird er in den Annalen unserer Wissenschaft unsterblich fortleben. — Weiter verstarb im Berichtsjahre F. E. Neumann, fast 100 Jahre alt, den Chemikern hauptsächlich bekannt durch das nach ihm benannte Gesetz über die Molekularwärmen, der erfolgreiche Förderer so manchen Capitels der physikalischen Chemie. Mit G. Krüfs sank ein ebenso hoffnungsvoller wie eifriger Forscher und Lehrer ins frühe Grab [1]). Des genialen Pasteur wird an einer anderen Stelle dieses Jahrbuches ausführlich gedacht werden, er darf jedoch auch hier nicht übergangen werden, da ihm die physikalische Chemie so Manches verdankt.

Literatur. In der Vorrede zu seiner Elektrochemie sagt Hans Jahn, dafs die theoretische Chemie den Chemikern ohne die Beherrschung der Elemente der höheren Analysis ein Buch mit sieben Siegeln bleiben werde, und dafs ein Differential- oder Integralzeichen aufhören müsse, für den Chemiker eine unverständliche Hieroglyphe zu sein, wenn er sich nicht der Gefahr aussetzen wolle, für die Entwickelung der theoretischen Chemie jedes Verständnifs zu verlieren. So zutreffend diese Aeufserungen nun auch sind, so schwer war es doch bisher sowohl für den angehenden

---

[1]) Vergl. Jahrb. 4, 66.

wie auch für den „fertigen“ Chemiker, sich die erforderlichen mathematischen Kenntnisse anzueignen; denn weder geeignete Vorlesungen noch passende Lehrbücher standen den wenigen Jüngern unserer Wissenschaft zur Verfügung, welche den Trieb und das Bedürfnifs nach mathematischen Studien empfanden. W. Nernst und A. Schönflies haben sich nun das grofse Verdienst erworben, ein „kurzgefafstes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie“ zu schreiben. Dieses „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften“ betitelte Buch (München und Leipzig, bei Dr. E. Wolff, 1895, 306 S., Preis 8,60 Mk.) verfolgt den Zweck, Jüngern der Naturwissenschaften das Studium der höheren Mathematik zu erleichtern, indem es in knapper Form die für die naturwissenschaftlichen Rechnungen wichtigsten Capitel der Infinitesimalrechnung zusammenstellt und durch fortwährende Anwendung der mathematischen Lehrsätze auf naturwissenschaftliche Probleme dem Verständnifs nach Möglichkeit entgegenkommt. Letzteres ist ganz besonders wichtig. Es kann nicht früh und nicht oft genug gezeigt werden, wie nützlich und unentbehrlich die Mathematik für jeden Chemiker ist, dem daran liegt, etwas tiefer in den eigentlich wissenschaftlichen Theil seiner Wissenschaft einzudringen; denn nur zu oft kann man beobachten, dafs jüngere und ältere Fachgenossen schon bald nach den ersten Anfängen ihrer mathematischen Studien erlahmen, weil sie durchaus keinen Zusammenhang der Chemie mit den ihnen dargebotenen mathematischen Sätzen entdecken können. Die höhere Mathematik erscheint ihnen deshalb sehr bald als ein für den Chemiker höchst überflüssiger und zudem noch sehr zeitraubender und schwieriger Sport, dem der solide Arbeiter nicht huldigen kann und darf. Es wäre deshalb sehr wünschenswerth, wenn in der zweifelsohne bald nöthig werdenden zweiten Auflage des Buches [1]) die praktischen Anwendungen noch vermehrt werden könnten, namentlich auch in den Anfangscapiteln, wo einige zweckmäfsig gewählte, typische Löslichkeitscurven z. B. den Anfänger noch mehr anheimeln würden, als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz, das bei den immer noch bestehenden Unterrichtszuständen leicht schon als etwas „Höheres“ erscheint. Die zweite Auflage würde auch Gelegenheit bieten, die nicht wenigen und sich theilweise sogar auf die Resultate der Beispiele erstreckenden Druckfehler zu beseitigen.

Das verflossene Jahr brachte uns eine ganze Reihe von mehr oder weniger umfangreichen Lehrbüchern der Elektrochemie. Von ihnen verdient ganz besonders das von R. Lüpke verfafste hervorgehoben zu werden. Die „Grundzüge der wissenschaftlichen

[1]) Dasselbe wird sogar von Medicinern gekauft und fleifsig studirt!

Elektrochemie" (Berlin, bei Julius Springer, 150 S., Preis geb. 3,80 Mk.) bezwecken, die Thatsachen und Lehren der modernen Elektrochemie auch solchen Lesern in möglichst klarer und einfacher Weise zugänglich zu machen, welche nicht über grofse Vorkenntnisse, namentlich auch in der Mathematik, verfügen. Und zwar geschieht dies Schritt für Schritt und fast ausnahmslos an der Hand einfacher, sehr zweckmäfsig gewählter und durch Figuren veranschaulichter Versuche, die übrigens sämmtlich als Vorlesungsversuche brauchbar sind, da sie weder an die Zeit, noch an die Apparate und sonstigen Hülfsmittel grofse Anforderungen stellen. Die Theorie der Lösungen und der osmotischen Erscheinungen ist, als unentbehrliche Grundlagen der Elektrochemie, in besonderen Capiteln ausführlich behandelt worden. Die Darstellung der bei der Elektrolyse von Bleisalzen eintretenden Verhältnisse (S. 15) ist eine wenig glückliche. Die Ostwald'sche Gleichung (Lehrbuch der allg. Chem. 2 [I], 969) wäre angebrachter gewesen. Auch ist es pädagogisch nicht richtig, für $Pb(NO_3)_2$ zu setzen PbN_2O_6; wohin sollte man da bei complicirteren Säureresten kommen?

Weit umfangreicher ist der „Grundrifs der Elektrochemie" von H. Jahn angelegt (Wien, bei A. Hölder, 311 S., Preis geb. 9,50 Mk.). Dieses Buch benutzt im Gegensatz zum Lüpke'schen einen umfangreicheren mathematischen Apparat und ist auch durch die Darbietung eines ausführlichen zahlenmäfsigen Materiales werthvoll. — Das „Lehrbuch der Elektrochemie" von M. Le Blanc (Leipzig bei O. Leiner, 226 S., Preis geb. 5,80 Mk.) nimmt sowohl dem Umfange wie auch der Art der Darstellung nach eine Art Mittelstellung zwischen den beiden vorstehend erwähnten Büchern ein. Da der Verfasser als eifriger Mitarbeiter auf dem Gebiete der Elektrochemie bekannt ist, so ist es selbstverständlich, dafs das Buch nicht nur voll und ganz vom modernen Standpunkte aus geschrieben ist, sondern dafs es auch manches Neue enthält. Es ist nicht nur für Studirende der Naturwissenschaften bestimmt, sondern auch für Techniker und Andere, die sich für Elektrochemie interessiren. Es ist deshalb nach Möglichkeit allgemeinverständlich gehalten (stellenweise sogar etwas sehr!) — Das bereits im vorigen Jahre besprochene grofs angelegte Werk W. Ostwald's[1]), „Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre", liegt jetzt vollendet vor (Leipzig bei Veit und Comp., 1152 S., mit 260 Nachbildungen geschichtlicher Originalfiguren, Preis 28 Mk). — Der Wichtigkeit und regen Bearbeitung des Gebietes entsprechend, hat die Elektrochemie in dem von W. Nernst und W. Borchers bearbeiteten „Jahrbuch der Elektrochemie" nun auch ihren eigenen Jahresbericht erhalten.

[1]) Dieses Jahrb. 1894, 3.

Der erste Jahrgang (Halle, bei W. Knapp, 274 S., Preis 10 Mk.) umfaſst die Berichte über die Fortschritte des Jahres 1894, und zwar hat Nernst den wissenschaftlichen, Borchers den technischen Theil verfaſst. Die Namen der Bearbeiter verbürgen zur Genüge die Gediegenheit des den Lesern Gebotenen. — Von Ostwald's Classikern der exacten Wissenschaften (Leipzig, bei Wilhelm Engelmann) ist zu nennen: Nr. 58. Carl Wilhelm Scheele, Chemische Abhandlungen von der Luft und dem Feuer (1777), herausgegeben von W. Ostwald (112 S. mit 5 Textfiguren, Preis 1,80 Mk.) — Nr. 66. J. W. Doebereiner und Max Pettenkofer, Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Uebersicht der Weiterentwickelung der Lehre von den Triaden der Elemente, herausgegeben von Lothar Meyer (34 S., Preis 0,60 Mk.).

Von G. Fuchs ist eine „Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Gefrier- und Siedepunktsmethode" erschienen (Leipzig, bei W. Engelmann, 41 S. mit 18 Figuren, Preis 1,20 Mk.). Die Thatsache, daſs der Verfasser Schüler und Assistent Beckmann's ist, bürgt dafür, daſs diese Anleitung auf der Höhe der Zeit steht und auch alles das enthält, was der Anfänger und weniger Geübte zur Ueberwindung von Schwierigkeiten zu beachten hat. Das Büchlein entspricht einem wirklichen Bedürfniſs und wird sicher in keinem Laboratorium fehlen.

J. Landauer hat eine kleine Monographie über Spectralanalyse erscheinen lassen (Braunschweig, bei Friedr. Vieweg und Sohn, 174 S. mit 44 Holzstichen und 1 Spectraltafel, Preis 4 Mk.), die manchem Fachgenossen gewiſs recht willkommen sein wird. Das vorliegende Buch ist ein etwas erweiterter Neudruck des betreffenden Artikels aus Fehling-Hell's Neuem Handwörterbuch der Chemie. Trotz ihrer verhältniſsmäſsigen Kürze giebt die Schrift in abgerundeter Form ein klares Bild des heutigen Standes der Spectralanalyse, sowohl ihrer Grundlagen, wie auch ihres Entwickelungsganges und ihrer Anwendungen. Sie wird so einem seit Jahren fühlbaren Mangel abzuhelfen sehr geeignet sein. Besonders hervorzuheben ist noch groſse Vollständigkeit der Literaturnachweise und Zuverlässigkeit der Zahlenangaben.

Aus der Feder K. von Buchka's erschienen „Physikalisch-chemische Tabellen der anorganischen Chemie" (Stuttgart bei Ferd. Enke, 348 S., Preis 10 Mk.). Die mit groſsem Fleiſse zusammengestellten Tabellen verfolgen den Zweck, das auſserordentlich umfangreiche einschlägige Material, welches in kleinen Hand- und Lehrbüchern nur unvollständig, in gröſseren zerstreut und unübersichtlich enthalten ist, so zusammenzustellen, daſs es

bei Arbeiten im Laboratorium und am Schreibtisch jederzeit ohne nennenswerthen Zeitverlust benutzt werden kann. Sehr werthvoll ist, dafs fortlaufend die Quelle der gegebenen Zahlen angeführt ist. Dafs in der „Tabelle der chemischen Elemente“ (S. 2 ff.) die Atomgewichte auf Wasserstoff als Einheit bezogen sind, ist zu bedauern, dafs der Sauerstoff aber immer noch mit dem schon längst als viel zu grofs erkannten Werthe 15,96 aufgeführt ist, ist unverständlich.

V. v. Richter's „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ ist in achter Auflage, neu bearbeitet von H. Klinger, erschienen (Bonn, bei Friedr. Cohen, 521 S., Preis geb. 10 Mk.). Wenn das vorliegende Lehrbuch auch in erster Linie bestimmt ist, dem angehenden Chemiker die erforderlichen Kenntnisse in der anorganischen Experimentalchemie zu übermitteln, so mufs es für den Physikochemiker doch von hervorragendem Interesse sein, zu sehen, wie weit und von welchem Standpunkte aus in einem der weit verbreitetsten und zweifellos auch besten Lehrbücher derart die modernen Lehren der theoretischen Chemie berücksichtigt worden sind. Dem jetzigen Herausgeber mufs nun nachgerühmt werden, dafs er sichtlich bemüht ist, in dieser Hinsicht billigen Anforderungen gerecht zu werden. Warum er aber z. B. immer noch den Wasserstoff als Einheit der Atomgewichte beibehalten hat, ist schwer zu verstehen, nachdem diese Wahl als unlogisch und praktisch nicht aufrecht zu erhalten genügend oft gekennzeichnet worden ist. Die Zahl 15,96 für Sauerstoff hielt der Referent anfangs für einen Druckfehler, spätere Angaben über die Molekulargewichte sauerstoffhaltiger Verbindungen überzeugten ihn jedoch, dafs das leider nicht der Fall ist. Die Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse des Glaubersalzes (S. 333, 334) ist immer noch unzutreffend, obwohl der Herausgeber sichtlich bemüht war, hier zu verbessern, wie die Aenderungen der vorhergehenden Auflage gegenüber vermuthen lassen. Das Mifslingen des Versuches ist schwer zu verstehen, da doch der Fall im „kleinen Ostwald“ (S. 151 und 152 der ersten Auflage) besonders ausführlich besprochen ist. Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dafs es sehr wünschenswerth wäre, wenn in der nächsten Auflage des Lehrbuches auch hier und da von der graphischen Darstellungsmethode Gebrauch gemacht würde, die gerade da unersetzlich ist, wo es sich darum handelt, den Zusammenhang zwischen Temperatur und Löslichkeit zu zeigen. Die aufserordentliche Nützlichkeit und vielseitige Anwendbarkeit der graphischen Methode kann dem jungen Chemiker nicht früh genug zum Bewufstsein gebracht werden. Wäre diese Methode hier bei dem Falle des Glaubersalzes angewendet worden, so hätte der Herausgeber sich sofort durch den Augenschein überzeugen können, dafs es sich hier unmöglich um den allmählichen

Zerfall des „Hydrates“ $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in der Lösung handeln kann, dafs vielmehr die sprungweise Aenderung des Bodenkörpers den Knick in der Curve veranlafst. — Dafs der Graphit auch amorph vorkomme, ist wohl ein Irrthum. Die Sicherheit, mit welcher auf Seite 296 aus der Erscheinung der Polymorphie auf die Existenz complicirter „Krystallmoleküle“ geschlossen wird, ist durchaus ungerechtfertigt; ebenso wenig ist ein Zusammenhang zwischen Krystallform und Krystallmolekül nachgewiesen, sondern sogar recht unwahrscheinlich.

Von F. Krafft's „Kurzem Lehrbuch der Chemie“ ist die „Anorganische Chemie“ ebenfalls in neuer, zweiter, Auflage erschienen (Leipzig und Wien, bei Franz Deuticke, 502 S., Preis 11 Mk.). Auch der Verfasser dieses Lehrbuches war sichtlich bemüht, den Lehren der physikalischen Chemie Rechnung zu tragen. Aber auch er ist z. B. an der Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfates gescheitert, das „Hydrat“ $Na_2SO_4 + 10H_2O$ soll in der Lösung des Glaubersalzes vorhanden sein und bei Temperatursteigerung über 33° allmählich zerfallen. Die ausschlaggebende Rolle des „Bodenkörpers“ bleibt gänzlich unerwähnt. Auch die Darstellung der Beziehungen zwischen Hydrat und krystallwasserhaltiger Substanz, wie sie auf Seite 374 erfolgt ist, dürfte sich kaum aufrecht erhalten lassen. Der Autor scheint überhaupt mehr von der Hydrattheorie als von der Arrhenius'schen Ionisationshypothese zu halten, wie die Ausführungen auf Seite 377 zeigen. Es kann der Ionisationshypothese wohl kaum zum Vorwurf gereichen, dafs sie sich mit seit 100 Jahren herrschenden Ansichten nicht verträgt, weit schlimmer wäre es, wenn sie mit Thatsachen in Widerstreit geriethe. — Die Ueberschwefelsäure entsteht durch Zusammentritt zweier primärer Schwefelsäurereste, HSO_4, nicht aber durch Einwirkung secundärer Reste, SO_4, auf Wasser, wie auf Seite 379 angenommen wird. Auch die auf derselben Seite gegebene Darstellung der Elektrolyse von Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden entspricht nicht der jetzt herrschenden Lehre.

Der von den Zuhörern mit so viel Beifall aufgenommene, gelegentlich der 67. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte gehaltene Vortrag Victor Meyer's „Probleme der Atomistik“ ist im Buchhandel erschienen (Heidelberg, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, 45 S., Preis 1 Mk.). Die gewaltigen Hülfsmittel, mit welchen ausgerüstet der Autor jetzt von Neuem an die Bearbeitung der Frage nach der Dampfdichte elementarer Stoffe bei sehr hohen, früher nie erreichten Temperaturen herantritt, lassen entsprechende Resultate erhoffen. Dampfdichten, welche auf den Zerfall elementarer Atome hindeuteten, sind jedoch bisher nicht beobachtet worden, die diesbezüglichen, von den Tages-

zeitungen mehrfach gebrachten Meldungen beruhen auf Mifsververständnissen der Berichterstatter. Auch der zwei Tage später anläfslich derselben Versammlung von W. Ostwald gehaltene Vortrag „Die Ueberwindung des wissenschaftlichen Materialismus“ liegt gedruckt vor (Leipzig, bei Veit und Comp., 36 S., Preis 1 Mk., und Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 305 bis 320). Beide Vorträge stehen in bemerkenswerthem Gegensatz zu einander. Während der Vertreter der Experimentalchemie bemüht ist, Probleme der Atomistik zu lösen, sehen wir den hervorragendsten Forscher und Lehrer auf dem Gebiete der physikalischen Chemie gegen die Grundlagen eben dieser Atomistik zu Felde ziehen. Die erdrückende Mehrheit aller naturwissenschaftlich geschulten Menschen begegnet sich in der Annahme, dafs die Dinge sich aus bewegten Atomen zusammensetzen, und dafs für die physische Welt kein anderes Verständnifs gefunden werden kann, als indem man sie auf Mechanik der Atome zurückführt. Gegen diese Auffassung, welche Ostwald als den wissenschaftlichen Materialismus bezeichnet, wendet er sich. Er unternimmt es, darzuthun, dafs diese Auffassung unhaltbar ist, dafs die mechanistische Weltansicht den Zweck nicht erfüllt, für den sie ausgebildet worden ist; dafs sie mit unzweifelhaften und allgemein bekannten und anerkannten Wahrheiten in Widerspruch tritt. Er fordert deshalb, dafs diese Anschauung aufgegeben und womöglich durch eine andere und bessere ersetzt werde, die energetische. Die rein energetische Auffassung der Naturerscheinungen würde die wissenschaftliche Welt von einem gewaltigen, nicht immer segensreichen Wust hypothetischer Annahmen befreien, sie will aber auch das berühmt-berüchtigte Du Bois-Reymond'sche „ignorabimus“ zu Fall bringen. Während im mechanistischen Lager die Materie als das Reale gilt, als deren Aeufserungen die einzelnen Energieformen erscheinen, sieht der Energetiker in der Energie das Reale, die Materie aber schrumpft zu einem Nichts zusammen, wenn sie der Energie entkleidet gedacht wird. Die Energetik soll zunächst eine hypothesenfreie Naturwissenschaft ermöglichen, sie ist der Weg, auf welchem die so vielfach mifsverstandene Forderung Kirchhoff's, die sogenannte Naturerklärung durch die Beschreibung der Erscheinungen zu ersetzen, ihrem richtigen Sinne nach erfüllt werden kann. Wenn sie auch gegenwärtig das umfassendste Princip für die Bewältigung der natürlichen Erscheinungen ist, so dürfte sie das doch nicht für alle Zukunft bleiben, denn es lassen sich jetzt schon Punkte bezeichnen, welche durch die bekannten Hauptsätze der Energetik nicht gedeckt werden, und welche daher auf das Vorhandensein von Principien hinweisen, die über diese hinausgehen. Aber die Energetik soll neben diesen neuen Sätzen bestehen bleiben, sie soll nicht das Loos sämmtlicher mechanisti-

scher Hypothesen theilen, die ausnahmslos nur aufgestellt wurden, um früher oder später als unbrauchbar wieder gänzlich beseitigt zu werden.

Dafs der hier von Ostwald vertretene Standpunkt in vielen und wesentlichen Punkten von hervorragenden Physikern, Chemikern und Mathematikern nicht getheilt wird, ging aus einer sehr ausgedehnten Debatte hervor, welche sich einige Tage vor dem Ostwald'schen Vortrage an ein von Helm erstattetes Referat über den gegenwärtigen Stand der Energetik angeknüpft hatte. Inzwischen haben auch Boltzmann und Planck eingehende Kritiken der Ausführungen Ostwald's im ersten Hefte des neuen Jahrganges von Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie erscheinen lassen. Da Ostwald auf diese Abhandlungen noch nicht antworten konnte, so möge ihre Besprechung auf das nächste Jahr verschoben werden.

Der bekannte, viel besprochene Vortrag William Crooke's „Die Genesis der Elemente“ (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 41 S., Preis 1 Mk.) ist in gänzlich neuer, von W. Preyer herrührender Uebersetzung erschienen. Ebenso wie der durch seine zügellose Phantasie ausgezeichnete Vortrag selbst wird auch manche Stelle in den von dem Uebersetzer herrührenden „Zusätzen“ bedenkliches Kopfschütteln beim Leser hervorrufen. Wissen wir denn z. B. wirklich, „dafs in den aufserordentlich kleinen Räumen des feinen Protoplasma-Maschenwerkes eine der Grundbedingungen jeder chemischen Reaction im gewöhnlichen Sinne, nämlich die Massenwirkung, fortfällt“?

Hülfsmittel. W. Ostwald[1]) brachte einen Aufsatz „Ueber physiko-chemische Mefsmethoden“. Die grofse Mehrzahl der praktisch arbeitenden und forschenden Chemiker hat sich des reichen Schatzes von Hülfsmitteln, welchen die physikalische Chemie bietet, bisher so gut wie gar nicht bedient, insbesondere haben gerade die in unserer Zeit wieder mehrfach aufgenommenen Forschungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie vielfach eine Beschaffenheit, als ob jene Hülfsmittel gar nicht vorhanden wären. Häufig werden Fragen des Langen und Breiten erörtert, aber schliefslich doch unentschieden gelassen, über welche einige wenige messende Versuche völlig ausreichende Antwort gegeben haben würden. Noch immer wird der Trugschlufs, dafs das, was aus einer Lösung auskrystallisirt, auch in ihr in gleicher Beschaffenheit enthalten sei, täglich begangen; und dieser Schlufs ist eine unerschöpfliche Quelle von Irrthümern und Widersprüchen.

Der Zweck des Aufsatzes Ostwald's ist es nun, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die fraglichen Methoden hinzulenken

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1895, 17, 427—445.

und eine Anweisung zu geben, wo dieselben mit Aussicht auf Erfolg anzuwenden sind.

Einige Fragen der für den Chemiker so wichtigen Temperaturmessung fanden im Berichtsjahre experimentelle Bearbeitung.

H. Grützmacher[1]) veröffentlichte eine nach in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Arbeiten berechnete Tabelle über die „Reduction der Angaben von Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas 59''' und 122''', sowie aus Resistenzglas auf das Luftthermometer". Die Untersuchung erstreckte sich auf die Temperaturen von 0 bis 200°. Die Maximalabweichung des Borosilicatglases 59''' war — 2,9 Centigrade bei 30°; die des Baryt-Borosilicatglases 122''' nur + 1,5 Centigrade bei 60° und die des Resistenzglases — 13,0 Centigrade bei 40°. Die Maxima der Abweichungen liegen also bei sehr verschiedenen Temperaturen und die Jenenser Gläser erwiesen sich als unvergleichlich besser, als das Stützerbacher Glas. Durch geeignete Combination der ersten beiden Gläser müfste sich ein fast abweichungsfreies Thermometer erhalten lassen. 122''' ist das beste aller bisher bekannt gewordenen Thermometergläser. Leider ist es sehr bös zu bearbeiten.

Eine neue Methode der Temperaturmessung ist von D. Berthelot[2]) ausgearbeitet worden. Bei der Bestimmung von Temperaturen mit Hülfe von Luftthermometern entsteht immer eine gewisse Unsicherheit dadurch, dafs das Volumen des Thermometergefäfses durch oft wenig zuverlässige Inter- oder Extrapolation ermittelt werden mufs. Nun hat sich erwiesen, dafs der Brechungsindex eines Gases nur von seiner Dichte, nicht aber von seiner Temperatur abhängig ist. Auf diesen Satz gründet der Verfasser die Temperaturmessung, indem er einen Lichtstrahl mit Hülfe eines Interferenzspiegels in zwei zerlegt, von denen der eine durch das erwärmte Gas, der andere durch dasselbe Gas von gewöhnlicher Temperatur geht. Letzteres Gas wird nun so lange verdünnt, bis beide Gase wieder denselben Brechungsindex zeigen, der Minderdruck des nicht erwärmten Gases gestattet dann seine Dichte und somit auch die Dichte und Temperatur des erwärmten Gases zu berechnen. Siedepunktsbestimmungen mit Wasser, Alkohol und Anilin ergaben Zahlen, welche nur um einige Centigrade[3]) von den wirklichen Siedepunkten abwichen. Der Autor glaubt die Methode noch so umgestalten zu können, dafs sie auch die Messung von Temperaturen in Hochöfen und elektrischen Oefen gestattet.

---

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1895, 250—262. — [2]) C. r. de l'Acad. des sciences 1895, 120, 831—834. — [3]) 1 Centigrad = $^1/_{100}$° C.; 1 Milligrad = $^1/_{1000}$° C. u. s. w.

Ein neues Refractometer wurde als Universalapparat für refractometrische und spectrometrische Untersuchungen von C. Pulfrich[1]) construirt. Der Apparat ist wesentlich der vom Verfasser schon vor mehreren Jahren beschriebene (Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1888, S. 47 ff.) und vielfach bewährte, jedoch ist er durch gewisse Aenderungen und Hinzufügung von Nebenapparaten noch vielseitiger in der Anwendung geworden. Man kann jetzt mit ihm nicht nur das Brechungsvermögen und die Dispersion aller flüssigen und vieler festen Körper bei Zimmertemperatur bestimmen, eine Heizvorrichtung gestattet auch bei höheren Temperaturen zu arbeiten, also z. B. auch die Brechung erst höher schmelzender Substanzen im flüssigen Zustande zu messen, was den Apparat ganz besonders werthvoll macht. Ferner ist auf die Bestimmung von Brechungs- und Dispersionsunterschieden von solchen festen resp. flüssigen Substanzen ganz besonders Rücksicht genommen, welche sich in ihrem optischen Verhalten nur wenig von einander unterscheiden, der Apparat ist somit auch als Differenzrefractometer eingerichtet. Die Firma C. Zeiss in Jena verbürgt die Vorzüglichkeit der Construction.

In einer „Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröfsen III" betitelten Arbeit theilten E. Beckmann, G. Fuchs und V. Gernhardt[2]) zahlreiche Bestimmungen derjenigen Constanten von Lösungsmitteln mit, welche für Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode benutzt werden. Auf die fraglichen Gröfsen hin untersucht wurden: 12 Kohlenwasserstoffe und nicht dem Wassertypus HOH angehörende Substitutionsproducte; Wasser und 7 Alkohole, 7 Aether und Ester; 3 Aldehyde und Ketone; 4 oberhalb 200° siedende Flüssigkeiten, nämlich Campher, Menthon, Menthol und Glycerin. Von diesen Substanzen wurde die molekulare Siedepunktserhöhung auf dreifachem Wege abgeleitet, nämlich aus Siedeversuchen, aus Druckänderungen und mit Hülfe der Trouton-Schiff'schen Regel. Die erhaltenen Zahlen zeigen im Allgemeinen eine leidliche Uebereinstimmung, am gröfsten sind die Abweichungen bei den nach der Trouton-Schiff'schen Regel berechneten. Die Durchschnittswerthe der molekularen Siedepunktserhöhung aus Siedeversuchen mit und ohne Substanz sind in einer besonderen Rubrik zusammengestellt. Weiter wurden die latenten Verdampfungswärmen aus Siedeversuchen und Druckänderungen abgeleitet und mit älteren Beobachtungen zum Vergleich zusammengestellt. Auch hier ist im Durchschnitt genügende Uebereinstimmung zu verzeichnen. Als von besonderem Interesse mögen hier noch die mit Aceton, Nitroäthan, Propionitril und Methylpropylketon erhaltenen Resultate

[1]) Zeitschrift f. physik. Chem. 18, 294—299. — [2]) Ibid. 18, 473—513.

hervorgehoben werden, weil Ramsay und Shields[1]) aus der Oberflächenspannung der ersten drei Substanzen auf ihr Associationsbestreben geschlossen haben. Die Siedepunktsbestimmungen führten nur insofern zu einem auffallenden Resultat, als Propionitril und Nitroäthan als Lösungsmittel von Säuren diese in Einzelmoleküle spalten, sich also wie Säuren oder Alkohole verhalten, was nicht zu erwarten war, da diese Substanzen substituirte Kohlenwasserstoffe sind, die nicht dem Wassertypus entsprechen. Für Aceton war die relativ grofse dissociirende Kraft schon früher bekannt. Bei Gefrierversuchen mit Benzol als Lösungsmittel haben die vier genannten Substanzen normale, ein Associationsbestreben nicht verrathende Werthe geliefert. Sie stellen sich in dieser Hinsicht also nicht den Säuren und Alkoholen an die Seite. Von Interesse würde es sein, die Dielektricitätsconstanten dieser Substanzen zu bestimmen.

Nach Versuchen von G. Ampola und C. Manuelli[2]) ist Bromoform, das bei 7,8° schmilzt, ein empfehlenswerthes und bequemes Lösungsmittel für kryoskopische Versuche. Seine molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist 144°. Benzol, Naphtalin, p-Xylol, Paraldehyd, Thiophen und Chloroform ergaben normale Molekulargewichte, Aethyloxalat aber ein zu grofses, jedoch blieb dasselbe für alle Concentrationen constant. Essigsäure und Isobuttersäure gaben, wie nicht anders zu erwarten, doppelte Molekulargewichte. Bei Alkoholen, Phenol und Thymol waren die Resultate die nämlichen, wie man sie mit Benzol und p-Xylol als Lösungsmittel erhält. Anilin zeigte bei genügender Verdünnung richtige Zahlen, Dimethylanilin und Chinolin für alle Verdünnungen.

Eine aufserordentlich wirkungsvolle „Expansionsluftpumpe" hat A. Raps[3]) beschrieben. Es handelt sich um eine automatische Quecksilberluftpumpe, bei welcher die Bewegung des Quecksilbers durch Expansionswirkung der Luft sehr beschleunigt wird. Die Pumpe ist von dem Mechaniker M. Stuhl, Berlin, Philippstrafse, zu beziehen. Sie evacuirt einen Raum von 4 Litern Inhalt binnen einer halben Stunde auf $^1/_{1000}$ mm Druck. Die Verdünnung kann so weit getrieben werden, dafs der Partialdruck der Luft nur noch $^1/_{600000}$ bis $^1/_{300000}$ mm Quecksilber beträgt.

Ueber die Füllung des Chromsäureelementes bei Verwendung von roher Chromsäure hat H. Hammerl[4]) eingehende Versuche angestellt. Das Maximum der elektrischen Energie bei minimalem Zinkverbrauch ergiebt sich, wenn man auf 1200 g Wasser 300 g Schwefelsäure und 65 g Chromsäure anwendet.

---

[1]) Dieses Jahrb. 1893, 19 f. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 4, I, 382—387. — [3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1895, 15, 146—150. — [4]) Elektrochemische Zeitschr. 2, 164.

Stöchiometrische Untersuchungen.

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Auch das vorliegende Berichtsjahr brachte uns wieder einige höchst sorgfältige und dadurch werthvolle Atomgewichtsbestimmungen des Wasserstoffs. Zur Erreichung des Zieles führte E. W. Morley[1]) die Synthese gewogener Mengen Wasser aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff aus. Der Wasserstoff wurde in denkbar gröfster Reinheit durch Erhitzen von Palladiumwasserstoff erhalten. In 12 Versuchen wurden je 3 bis 4 g Wasserstoff verbrannt. Als Mittelwerth ergab sich das Verhältnifs H : O = 1 : 15,8792 ± 0,00032 oder **O : H = 16 : 1,00761.** Das Gewicht von 1000 ccm Sauerstoff unter 45° Breite ist 1,42895 g, von 1000 ccm Wasserstoff 0,08987 g, das Verhältnifs der Volumgewichte also 1 : 15,9002; das Verhältnifs der Volumina, nach welchem sich die Gase vereinigen, ist 2,0027 : 1. Hieraus berechnet sich das Verhältnifs der Atomgewichte H : O = 1 : 15,879 ± 0,0011 oder **O : H = 16 : 1,00762,** also in absoluter Uebereinstimmung mit dem oben erhaltenen Werthe. — Zu einem diesem sich ganz vorzüglich anschliefsenden Resultate ist nun auch Julius Thomsen[2]) gelangt. Wie erinnerlich sein wird, war derselbe im vorigen Jahre[3]) auf Grund von Synthesen des Chlorammoniums zu dem überraschenden Ergebnifs gekommen, O : H sei genau gleich 16 : 1. Er hat sich inzwischen jedoch überzeugt, dafs sich diese Angabe nicht aufrecht erhalten läfst, weil die zu Grunde liegende Methode mehrere nicht unbedeutende, nicht vermiedene und auch nicht zu vermeidende Fehlerquellen aufweist. Der Verfasser hat deshalb die so interessante Frage einer neuen, höchst sorgfältigen Bearbeitung unterworfen, indem er aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff Wasser herstellte, und zwar wurden die Elemente, um bekannte Fehlerquellen zu vermeiden, nicht in Gasform, sondern vor ihrer Entwickelung gewogen. Der Wasserstoff wurde durch Auflösen von Aluminium in reiner Kalilauge hergestellt. Der Mittelwerth der aufserordentlich zahlreichen Versuche ist H : O wie 1 : 15,8690 ± 0,0022 oder **O : H** wie **16 : 1,008255.**

Alle neueren Atomgewichtsbestimmungen des Wasserstoffs haben somit übereinstimmend gezeigt, dafs das Verhältnifs **O : H** innerhalb der Grenzen **16 : 1,007** bis **16 : 1,008**

---

[1]) Am. chem. soc. **17**, 267—275; siehe auch Zeitschr. f. phys. Chem. 1895, **17**, 87—106. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, **11**, 14—30. — [3]) Dieses Jahrb. **4**, 5.

(resp. **H : O** von **1 : 15,87** bis **1 : 15,88**) liegt. Der längst historisch gewordene Werth H : O = 1 : 15,96 wird aber noch lange in den Lehrbüchern und Publicationen spuken, nicht etwa, weil er für richtig gehalten wird, sondern weil das „Beharrungsvermögen“ so gar grofs ist.

Stöchiometrie der Gase.

H. Bredig[1]) zeigte, dafs das Gleichgewicht in einem homogenen Gasgemisch durch Centrifugiren gestört wird. Ein Rohr, das in der Mitte durch einen mit sehr weiter Bohrung versehenen Hahn abgesperrt werden konnte, wurde mit einem Gemisch gleicher Volumina Wasserstoff und Jodwasserstoff beschickt und radial in eine Centrifuge gelegt, die in der Minute etwa 2500 Touren machte. Der Radius war 21 cm lang. Nach $1^1/_2$- bis 3 stündigem Centrifugiren wurde der Apparat arretirt und sofort der Hahn geschlossen. Das Verhältnifs des Wasserstoffs zum Jodwasserstoff war jetzt im äufseren Theile des Rohres bei drei Versuchen 0,970 : 1, 0,975 : 1 und 0,972 : 1. Es war also thatsächlich der schwerere Jodwasserstoff im äufseren Theile des Rohres unter dem Einflufs der Centrifugalkraft concentrirt worden. Analog würde Wasser vom inneren Ende der Röhre durch Centrifugiren zum äufseren Ende überdestillirt werden können, gerade so, als ob man z. B. mit einer Luftpumpe in demselben Sinne arbeitete u. s. w. Man kann hiernach die freie Energie eines Systemes ebenso gut durch eine Centrifugalkraft, wie durch einen Dampfdruck, osmotischen Druck oder eine elektromotorische Kraft ausdrücken.

H. Petrini[2]) sucht das Verhältnifs der specifischen Wärmen der Gase bei constantem Druck und bei constantem Volumen in Zusammenhang zu bringen mit der Anzahl der Atome, welche die Gase im Molekül enthalten. Ist n die Anzahl, c_p die specifische Wärme bei constantem Drucke und c_v dieselbe bei constantem Volumen, so soll sein

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{2n + 1}.$$

Bei dem zur Prüfung herangezogenen Versuchsmaterial steigt n bis 26 an. Wenn auch im Allgemeinen die empirischen Zahlen mit den berechneten übereinstimmen, so zeigen doch andererseits sowohl Elemente (die Halogene) wie auch eine ganze Reihe von Verbindungen recht beträchtliche Abweichungen, und zwar sind die Werthe theils zu grofs, theils zu klein.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1895, **17**, 459—472. — [2]) Ibid. 1895, **16**, 97—117.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

K. Olszewski[1]) gab in einer „Ueber die Verflüssigung von Gasen“ betitelten Arbeit eine Zusammenstellung kritischer Daten von Substanzen, die unter normalen Verhältnissen Gase sind:

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck (Atmosphären)	*K* Kochpunkt	*E* Erstarrungspunkt	Druck bei *E* (mm Hg)	Druck bei *K*	Farbe der Flüssigkeit
H_2	< —220	20	—	—	—	—	—
N_2	—146	35	—194,4	—214	60	0,885	farblos
O_2	—118,8	50,8	—181,4	—	—	0,124	bläulich
Luft	—140	39	—191,4	—	—	—	—
CO	—139,5	35,5	—190	—207	100	—	fast farblos
NO	— 93,5	71,2	—153,6	—167	138	—	farblos
CH_4	— 81,8	54,9	—164	—185,8	80	0,415	„
Ozon	—	—	—106	—	—	—	dunkelblau
C_2H_6	+ 34	50,2	— 93	< —151	—	—	farblos
C_3H_8	+ 97	44	— 45	< —151	—	—	„
C_2H_4	+ 10	51,7	—102,5	—169	—	—	„
Cl_2	—	—	—	—102	—	—	gelborange
HCl	—	—	—	—116	—	—	farblos
HF	—	—	—	— 92,3	—	—	„
PH_3	—	—	— 85	—133	—	—	„
AsH_3	—	—	— 55	—119	—	—	„
SbH_3	—	—	— 18	— 91,5	—	—	„
H_2Se	+138	91	— 41	— 68	—	—	„
SiF_4	—	—	—	ca. —102	—	—	unschmelzbar

In einer nachträglichen Mittheilung giebt K. Olszewski[2]) die kritische Temperatur des Wasserstoffs zu — 233°, den Siedepunkt aber zu — 243° an.

Die Condensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen von Aethan und Stickoxydul wurden von Kuenen[3]) studirt. Für Aethan wurde die kritische Temperatur 32,3°, für Stickoxydul 36,1° gefunden. Wurde letztere Substanz mit steigenden Mengen Aethan versetzt, so sank die kritische Temperatur, bis sie mit 25,8° ein Minimum erreichte, als von beiden Flüssigkeiten gleiche Volumina gemischt waren. Bei einem

[1]) Philos. Mag. 1895 [5] 39, 188—212. — [2]) Naturw. Rundsch. 10, 200. — [3]) Chem. News 71, 266.

Gehalt von 10 Proc. Aethan ergab sich die kritische Temperatur zu 32°. Für gutes Mischen des Röhreninhaltes sorgte ein elektromagnetischer Rührer.

Ueber „das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkte“ hat C. M. Guldberg[1]) eine Arbeit veröffentlicht. Das Volumen einer festen oder flüssigen Substanz — nicht aber einer gasförmigen — ist bei dem absoluten Nullpunkte eine bestimmte, nach fünf verschiedenen Methoden berechenbare Gröfse, die unabhängig vom Druck ist. Die nach den verschiedenen Methoden und an der Hand der verschiedensten Versuchsdaten erhaltenen Werthe stimmen in der Mehrzahl der Fälle bemerkenswerth gut überein. Das Volumen beim absoluten Nullpunkte verräth weiter noch Beziehungen zum kritischen Volumen, auch läfst sich die latente Wärme und die specifische Wärme beim absoluten Nullpunkte an der Hand gewisser Annahmen wenigstens annähernd bestimmen.

Am Schlufs einer sehr ausführlichen Arbeit: Ueber einige Fragen, welche sich auf die Atomrefraction des Sauerstoffs beziehen, spricht F. Anderlini[2]) die sehr beherzigenswerthe Warnung aus, man möge doch aus kleinen Differenzen optischer Werthe Schlüsse auf die Constitution von Verbindungen nicht ziehen. Die Idee, optische Eigenschaften für Constitutionsbestimmungen zu verwerthen, dürfe nicht zur Aufstellung allgemeiner Regeln führen. Nur innerhalb enger Gruppen von zuzusammengehörenden Verbindungen dürften beschränkte Gesetze aufgestellt werden.

„Einige Bemerkungen über Molekular- und Atomrefraction“ wurden von W. F. Edwards[3]) veröffentlicht. Derselbe berechnete für viele Substanzen, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Phenole, Aldehyde, Säuren, Aether, Halogensubstitutionsproducte, Stickstoff- und Schwefelverbindungen, die Molekularrefractionen nach der von ihm selbst vorgeschlagenen Formel[4]) $\frac{P(M-1)}{M\,D}$, sowie nach den älteren Formeln $\frac{P(M-1)}{D}$ und $\frac{P(M^2-1)}{(M^2+2)\,D}$.

Aus den nach seiner Formel berechneten Zahlen erhält er als Atomrefraction für:

C gesättigt 2,01; C mit Doppelbindung 2,66; H 1,64; Hydroxylsauerstoff 1,59; Aethersauerstoff 2,13; Carbonylsauerstoff 3,38; $-NH_2$ Stickstoff 1,99; $=NH$ Stickstoff 2,35; $\equiv N$ Stickstoff 3,13; Cyanstickstoff 4,79; Cl 7,20; Br 9,95; J 15,22: Sulfhydrylschwefel 8,36; Sulfocarbonylschwefel 11,85.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1895, **16**, 1—17. — [2]) Gazz. chim. ital. [2] **15**, 127—162. — [3]) Am. Chem. J. **17**, 473—507, 1895. — [4]) Ibid. **16**, 625—634, 1894.

Nach Berechnungen, die J. H. Gladstone und W. Hibbert[1]) angestellt haben, ändert von allen untersuchten Substanzen Chlorwasserstoff seine Molekularrefraction am meisten, indem dieselbe bei der unvermischten Flüssigkeit 0,30 beträgt, in 40procentiger wässeriger Lösung aber 0,39 und in den verdünnteren Lösungen 0,40. Bei anderen Salzen und Säuren ist zwar bei der Verdünnung auch ein deutlicher Zuwachs vorhanden, jedoch ist derselbe nur sehr gering, bei vielen überhaupt nicht nachweisbar.

„Ueber optisch active Derivate der Bernsteinsäure" berichtete P. Walden[2]). Derselbe hat 51 Derivate der l-Aepfelsäure dargestellt und auf ihr Drehungsvermögen hin untersucht, um das Guye'sche Gesetz vom Asymmetrieproducte[3]) zu prüfen. Das benutzte Material war deshalb für die Untersuchung sehr geeignet, weil die Substanzen flüssig sind und deshalb unvermischt gemessen werden konnten. Die erhaltenen Zahlen haben den Satz von Guye ganz und gar nicht bestätigt. Zu demselben Ergebnisse führte eine spätere Untersuchung P. Walden's[4]) „Ueber optisch active Derivate der Phenylessigsäure und über optische Superposition".

Auch die immer noch nicht endgültig aufgeklärte Multirotation der Dextrose beschäftigte einige Forscher. A. Levy[5]) machte diesbezügliche wichtige Beobachtungen Ist φ die endgültig erreichte constante Drehung der Lösung, β_1 die Drehung nach t_1 Minuten und β_2 dieselbe nach t_2 Minuten, so ist unter der Voraussetzung, dafs es sich um eine Reaction erster Ordnung handelt,

$$\frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\beta_1 - \varphi}{\beta_2 - \varphi} = c.$$

Dieser Werth c blieb nun nicht nur für ein und denselben Versuch, sondern auch bei allen den Versuchen, wo der Gehalt der Lösung von 0,9 Proc. auf 5 Proc. stieg, constant. Die Temperatur aber hat einen grofsen Einflufs, indem schon eine Steigerung derselben um 0,15° die Constante um etwa 5 Proc. vergröfsert. Säuren beschleunigen ebenfalls, und zwar in sehr verschiedenem Grade. Ordnet man die Säuren nach ihrer beschleunigenden Wirkung, so folgen sie in derselben Reihenfolge auf einander, in welche sie sich nach ihrer Leitfähigkeit, katalytischen Wirkung gegen Methylacetat und Inversionswirkung gegen Rohrzucker stellen. Indessen sind die Verhältnifszahlen (HCl = 100) keineswegs dieselben. Alkohole und Kochsalz wirken verzögernd auf den Rückgang der Multirotation, indem sie die Ionisation des

[1]) Chem. News 71, 313, 1895. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 245—266, 1895. — [3]) Jahrb. 4, 13, 14. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 705—724, 1895. — [5]) Ibid. 17, 301—324, 1895.

Wassers zurückdrängen (?). Natriumsulfat aber wirkt beschleunigend, weil es zum Theil hydrolysirt wird, in $NaHSO_4$ und $NaOH$. Ebenso, aber in noch viel stärkerem Grade, verhält sich Natriumacetat. Starke freie Basen aber beschleunigen so stark, dafs Messung überhaupt nicht mehr möglich ist. Bei Zusatz schwacher Basen aber, wie z. B. Harnstoff, ist die Beschleunigung sehr wohl mefsbar. Was nun die Ursache des Rückganges der ursprünglichen Drehung anbetrifft, so möchte sie der Verfasser in Uebereinstimmung mit Jakobi auf die allmähliche Entstehung eines Hydrates in der Lösung zurückführen.

Heinrich Trey[1]) unterwarf die Birotation der Glykose ebenfalls einer sehr eingehenden Untersuchung, wobei hauptsächlich der Fischer'sche Erklärungsversuch, wonach der Grund der Aenderung des Drehvermögens eine langsam fortschreitende Hydratisirung sein soll[2]), besonders geprüft wurde. Es zeigte sich, dafs viele der Angaben, welche von früheren Forschern über die Birotation der Glykose gemacht worden sind, theils ungenau, theils sogar grundfalsch sind. In absolutem Methylalkohol und Aethylalkohol wurde ebenso wie in Wasser und verdünnten Alkoholen das starke Zurückgehen der specifischen Drehung beobachtet, jedoch waren in den Alkoholen die unter sich fast gleichen Enddrehungen stark abweichend von den Enddrehungen in Wasser, wurden auch weit langsamer erreicht, und in den wässerigen Alkoholen zeigte sich die Enddrehung abhängig von dem Verdünnungsgrade des Lösungsmittels. Zusatz indifferenter Substanzen[3]) zu der methylalkoholischen Lösung, wie Harnstoff, Diphenylamin, Phenol, Naphtalin und Succinimid beeinflufst zwar die Enddrehung nur wenig, desto mehr aber die Geschwindigkeit in der Aenderung der Drehung. Nur Harnstoff wirkt von den angeführten Stoffen schwach beschleunigend, die anderen verzögeren mehr oder weniger beträchtlich. Säuren — Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Oxalsäure wurden verglichen — beschleunigen sehr stark, und zwar im Verhältnifs ihrer Affinitätscoëfficienten. Da weiter auch das bereits fertig gebildete krystallinische Hydrat der Glykose ganz geradeso die Erscheinung der Birotation zeigt, wie der amorphe Zucker und das Volumgewicht der Lösungen beider Formen gleich ist, so ist der Autor geneigt, die Ursache der Multirotation der Glykose in einer in der Lösung derselben innerhalb der Moleküle sich vollziehenden Configurationsänderung zu suchen. (Die Thatsache, dafs Wasserstoffionen so sehr stark beschleunigend wirken, scheint

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 193 bis 218. — [2]) Ber. 23, 2626. — [3]) D. h. solcher Körper, welche sich bezüglich ihrer Fähigkeit, bei katalytischen Vorgängen nachweisbare Mengen beschleunigend wirkender $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen zu liefern, indifferent verhalten.

mit dieser Annahme nicht recht im Einklange zu stehen. Auch ist wohl noch nicht erwiesen, dafs das sogenannte „Hydrat“ der Glykose ein wirkliches Hydrat ist; viel wahrscheinlicher ist es, dafs es eine gewöhnliche Krystallstructurverbindung ist.)

Stöchiometrie der Lösungen.

Die Zahl der Arbeiten, welche sich mit der Stöchiometrie der Lösungen beschäftigen, ist im verflossenen Jahre wieder eine sehr grofse gewesen. Es entspricht das der grundlegenden Bedeutung, welche dieses Capitel für unsere ganze Wissenschaft besitzt.

„Die Existenz von Hydraten und Doppelverbindungen in Lösung“ unternahm E. P. Perman[1]), experimentell nachzuweisen. Nach seinen Versuchen soll der Druck von Ammoniak über reiner wässeriger Lösung durch Zusatz von Chlornatrium oder Glaubersalz nicht geändert werden, wohl aber durch Zusatz von Natriumsulfat (wasserfrei), das den Druck erhöht, indem es der Lösung unter Bildung von Glaubersalz Wasser entzieht, wodurch die Lösung in Bezug auf Ammoniak concentrirter wird. Das Krystallwasser des Glaubersalzes soll deshalb nicht verdünnend auf die Lösung wirken, weil es auch in Lösung an das Natriumsulfat gebunden bleibe. Weitere Versuche zeigten, dafs der Partialdruck von Ammoniak über einer wässerigen Lösung durch Zusatz von Chlorsilber zurückgeht, was übrigens bekannt war.

Die durch van't Hoff's Abhandlung „Ueber feste Lösungen“ so interessant gewordene Verbindung von Palladium und Wasserstoff ist von C. Hoitsema[2]) von Neuem sorgfältig studirt worden. Aus der Arbeit von Troost und Hautefeuille über diesen Gegenstand hatte man bekanntlich schliefsen müssen, dafs Wasserstoff von Palladium zunächst unter Entstehung der Verbindung Pd_2H aufgenommen werde, die dann ihrerseits weiteren Wasserstoff auflöse. Der Verfasser hat nun mit grofsem Fleifse die Aufnahmefähigkeit von Palladium in Gestalt von Schwamm, Moor und Blech bei wechselnden Drucken und bei Temperaturen, die von 20 bis 200° in Abständen von 10° zunehmen, studirt. Auch bisher nicht veröffentlichte Messungen Roozeboom's theilt er zugleich mit den seinen mit. Die Druckcurven zeigen nun ein nahezu horizontales Mittelstück, dessen Abgrenzung gegen den vorhergehenden und nachfolgenden ansteigenden Theil der Curve aber keine scharfe ist. Seine Ausdehnung wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Auch fallen die bei Anwendung der verschiedenen Formen des Palladiums erhaltenen Curven nicht ganz zusammen. Der zweite Knick der Curven liegt, wenn bei den

[1]) Chem. News 71, 256. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 1—42.

angegebenen Temperaturen auf 1 Grammatom Palladium die folgenden Grammatome Waserstoff absorbirt sind:

10°	50°	100°	120°	150°	180°	
0,60	0,58	0,54	0,50	0,44	0,37	Grammatome.

Aus diesen Resultaten folgert der Verfasser, dafs die bisher angenommene Verbindung Pd_2H nicht existirt. Aus der Gestalt der Druckcurven schliefst er vielmehr auf das Vorhandensein zweier mit einander nicht mischbarer Lösungen von Wasserstoff in Palladium. Macht man nun die Annahme, dafs sämmtlicher Wasserstoff im Palladiumwasserstoff nur gelöst ist, so folgt unter Anwendung des Henry'schen Gesetzes, dafs der Wasserstoff in den verdünnten Lösungen in der Gestalt von Einzelatomen vorhanden ist(?), bei höheren Drucken aber in Gestalt von Doppelatomen.

„Ueber eine neue Anwendung des Principes der Löslichkeitserniedrigung zur Molekulargewichtsbestimmung" berichtet St. Tolloczko [1]). Nernst [2]) hatte die Löslichkeitserniedrigung durch Bestimmung des Gefrierpunktes, Küster [3]) durch Titration ermittelt, der Verfasser liest die Löslichkeit direct aus dem Volumen ab. Es ist dies ohne Zweifel das einfachste, aber auch wohl das am wenigsten genaue Verfahren, jedoch genügt es nach den mitgetheilten Resultaten immerhin den Anforderungen der Praxis. Ein mit eingeschliffenem Glasstopfen und langem, engem, beliebig kalibrirtem Halse versehenes Kölbchen wird mit so viel Wasser und Aether beschickt, dafs nach dem Umschütteln (das durch Zusatz von etwas Quecksilber wirkungsvoller gemacht wird) die Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten in die Teilung des Halses zu liegen kommt. Die Lage dieser Grenze wird genau abgelesen. Setzt man nun die zu untersuchende Substanz zu, die von dem Aether aufgenommen werden mufs, so findet man nach abermaligem Schütteln die Grenze entsprechend der Löslichkeitsänderung verschoben. Ist $(L_0 - L)$ die Löslichkeitserniedrigung, g die zugefügte Substanzmenge und M das Molekulargewicht der zugesetzten Substanz, so ist

$$M = C \frac{g}{L_0 - L}.$$

Die in diesem Ausdrucke noch vorkommende Gröfse C mufs für jeden Apparat und eine immer wieder anzuwendende Menge Aether experimentell, z. B. mit Naphtalin, bestimmt werden; es ist die Löslichkeitserniedrigung des Aethers im Wasser durch ein Molekül aufgelöster Substanz. Eine Schattenseite des Verfahrens ist, dafs es sehr empfindlich gegen Temperaturschwankungen ist,

[1]) Ber. 28, 804—809, 1895. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 16, 573, 1890. — [3]) Jahrb. d. Chem. 3, 13, 14.

indem eine Aenderung der Temperatur um einen Grad die Grenze zwischen Wasser und Aether bei dem benutzten Apparate schon um 4 mm verschob, während der Betrag der durch Löslichkeitsverminderung bedingten Verschiebung bei geringeren und mittleren Concentrationen hiergegen zurückbleibt. Man mufs deshalb bei constanter Temperatur, am besten also in einem grofsen Wasserbade, arbeiten. Noch zweckmäfsiger dürfte es allerdings sein, nach dem von Küster angewandten Principe den Aether und die ätherische Lösung gleichzeitig in zwei Kölbchen zu schütteln. Constanz der Temperatur ist dann nicht erforderlich und die Resultate sind sehr zuverlässig.

Ueber die blaue Jodstärke und die molekulare Structur der gelösten Stärke stellte F. W. Küster[1]) eine ausführliche Untersuchung an. Wenn man Stärke, sowohl feste wie durch längeres Kochen mit Wasser „gelöste", mit Lösungen von Jodjodkalium steigender Concentration behandelt, so findet man, dafs sich das titrirbare Jod stets nach einem ganz bestimmten Verhältnisse zwischen der Stärke und der wässerigen Lösung vertheilt. Dem continuirlichen Steigen des Jods in der Lösung läuft auch ein continuirliches Steigen des Jods in der Stärke parallel. Von einem bestimmten Verhältnisse des Jods in der Jodstärke zur Stärke kann also nicht die Rede sein, die Jodstärke ist demnach keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke. Hierdurch findet auch die auffällige blaue Farbe der Substanz ihre Erklärung. Eine weitere Consequenz dieser Auffassung ist die, dafs die „gelöste" Stärke keine Lösung von Stärke in Wasser, sondern umgekehrt eine Lösung von Wasser in Stärke ist, welche letztere durch Aufnahme von wenig Wasser (bei niederen Temperaturen) nur quillt, durch Aufnahme von viel Wasser (bei höheren Temperaturen) aber flüssig wird, wie ja ähnliche Verhältnisse für viele andere Substanzen, z. B. Salicylsäure, längst bekannt sind[2]). Die so durch Wasseraufnahme verflüssigte Stärke, welche selbst in Wasser kaum spurenweise löslich ist, schwimmt dann in Gestalt sehr fein vertheilter Tröpfchen in dem überschüssigen Wasser, so dafs sie thatsächlich als gelöst erscheint. Diese wohl begründete Auffassung erklärt nun auch die sonst ganz unverständliche Thatsache, dafs selbst die concentrirtesten „Lösungen" von Stärke weder osmotischen Druck noch Siedepunktserhöhung, noch Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Die Uebertragung auf andere „colloidale" Lösungen liegt auf der Hand.

---

[1]) Liebig's Ann. 283, 360—380; siehe auch Ber. 28, 783—785, 1895.
[2]) Vergl. Alexejew, Chem. Centralbl. 1882, 677, 763; Ostwald, Allgem. Chem. 1, 639.

Ueber osmotische Erscheinungen, die zwischen Aether und Methylalkohol bei Anwendung verschiedener Diaphragmen auftreten, hat F. M. Raoult[1]) berichtet. Zwei mit Manometer versehene Zellen konnten durch zwischengelegte Membranen getrennt werden. Als Schweinsblase zwischen Methylalkohol und Aethyläther eingeschaltet wurde, fand Druckzunahme auf der Seite des Aethers statt, Abnahme aber auf der Seite des Alkohols. Auch in ein Gemisch von 1 Thl. Aether und 4 Thln. Alkohol diffundirte noch reiner Methylalkohol unter Drucksteigerung hinein. Es hat hiernach den Anschein, als ob die Schweinsblase nur für den Methylalkohol durchlässig wäre, nicht aber auch für den Aether. Als jedoch die Schweinsblase durch eine Kautschukmembran ersetzt wurde, trat gerade das umgekehrte Verhalten ein. Auf der Seite des Methylalkohols stieg der Druck auf 50 Atmosphären an.

H. Köppe[2]) beschrieb „eine neue Methode zur Bestimmung isosmotischer Concentrationen“. Wenn man Blut in einer getheilten Röhre durch Centrifugiren in das Serum und die sich absetzenden Blutkörperchen theilt, so ist das Volumen der beiden Schichten zu einander abhängig vom osmotischen Drucke der Lösung. Setzt man also Salzlösungen zu dem Blute, so wird sich das relative Volumen der Blutkörperchen abhängig vom osmotischen Drucke der Lösung ändern. Bei gleicher Aenderung mufs der osmotische Druck der gleiche sein, es können also derartige Versuche mit Blutkörperchen dazu dienen, um isosmotische Lösungen auszumitteln. Für verschiedene Substanzen, Elektrolyte und Nichtelektrolyte, auf diesem Wege ausfindig gemachte isosmotische Concentrationen sind in ziemlich guter Uebereinstimmung mit auf anderem Wege ermittelten Werthen; für Elektrolyte wurde natürlich die Ionisation berücksichtigt. Aehnliche Versuche stellte S. G. Hedin[3]) an, indem er defibrinirtes und mit 0,1 Proc. Natriumoxalat sterilisirtes Thierblut in graduirten Thermometerröhrchen von 70 mm Länge mit Salzlösungen centrifugirte und feststellte, welche Lösungen ein gleiches Volumen der Blutkörperchen ergaben, wie eine einprocentige Salpeterlösung. Die von diesem Forscher so ermittelten Ionisationswerthe sind durchschnittlich etwas gröfser als die von Köppe mitgetheilten, sie stimmen mit den auf kryoskopischem Wege und durch Leitfähigkeit erhaltenen besser überein. Ammoniumsalze und Alkalicarbonate konnten übrigens nicht untersucht werden, weil sie das Hämoglobin zerstörten.

C. E. Linebarger[4]) begann eine ausführliche Experimentaluntersuchung „Ueber die Dampfspannungen von Gemischen

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des sc. 121, 187—189, 1895. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 261—288. — [3]) Ibid. 17, 164—170. — [4]) Amer. Chem. J. Soc. 17, 615—652, 690—718, 1895.

flüchtiger Flüssigkeiten". Apparate ähnlich denen, welche bei der Molekulargewichtsbestimmungsmethode nach Will und Bredig benutzt werden, wurden mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt und gewogen. Dann wurde im Thermostaten bei 34,8° eine gemessene Luftmenge hindurchgeleitet, deren Gesammtdampfgehalt durch Zurückwiegen des Apparates ermittelt wurde. Um auch den Partialdruck der einzelnen Dampfarten ermitteln zu können, wurden die Flüssigkeitspaare so gewählt, dafs sich die Analyse immer auf eine acidimetrische Titration, Halogen- oder Schwefelbestimmung, zurückführen liefs. Controlbestimmungen ergaben, dafs die Methode recht brauchbare Resultate liefert, namentlich wenn die Dampfspannung weniger als 100 mm Quecksilber beträgt. Für Gemische aus Benzol und Toluol mit Chlor- und Brombenzol erwies sich der Dampfdruck der Bestandtheile als nach der Mischungsregel berechenbar aus der molekularprocentischen Zusammensetzung der Flüssigkeit. Bei den Gemischen von Chloroform mit Benzol oder Toluol lassen sich nur letztere ebenso berechnen, das Chloroform selbst aber ist nur bis zu Concentrationen von 20 Mol.-Proc. der aromatischen Kohlenwasserstoffe proportional dem Gehalte an Chloroform, indem bei kleinerem Gehalte an letzterem seine Spannung kleiner ist, als die nach der Mischungsregel berechnete. Analoge Resultate ergaben sich bei ähnlichen, anderen Gemischen. Andere Verhältnisse jedoch wurden angetroffen, als ein Bestandtheil der Flüssigkeitsmischung die complexe Moleküle bildende Essigsäure war. Legt man hier bei den Berechnungen ein bestimmtes Molekulargewicht der Essigsäure zu Grunde, so findet man die Spannungen des Benzols und Toluols nicht proportional den Molekularprocenten der Lösung. Nimmt man aber umgekehrt Proportionalität an, so berechnen sich rückwärts veränderliche mittlere Molekulargewichte der Essigsäure. Man findet so

Proc. Essigsäure in der Lösung	Molekulargewichte der Essigsäure		
	in Benzol bei 20°	in Benzol bei 35°	in Toluol bei 35°
10	161	158	159
20	166	164	163
30	172	167	168
40	177	173	170
50	186	182	188
60	198	193	196
70	208	203	204
80	218	213	213
90	231	227	228
100	244	240	240

Das physikalische Molekül der flüssigen Essigsäure bestände also hiernach aus vierfachen chemischen Molekülen, ein Resultat, das mit dem von Ramsay und Shields[1]) bemerkenswerth gut übereinstimmt. Es ist hiermit also ein neuer Weg gefunden, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten zu ermitteln.

Eine von W. Nernst gelegentlich angegebene Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes concentrirter Lösungen ist von M. Roloff[2]) ausgearbeitet worden. Das Princip der Methode ist, dafs man die Zusammensetzung einer Lösung ermittelt, welche bei gegebener Temperatur mit „Eis" im Gleichgewicht ist. Man kann diese Ermittelung auch als Bestimmung der Löslichkeit des „Eises" in der gelösten Substanz auffassen. Bei der Ausarbeitung der Methode erwies es sich zunächst schwierig, niedrige, genügend constante Temperaturen herzustellen. Durch mechanisches Mischen von Schnee und Salzen hergestellte „Kryohydrate" sind nicht fein genug vertheilt, um wirklich constante Temperaturen zu liefern. Bereitet man aber die Kryohydrate umgekehrt durch Gefrierenlassen gesättigter Salzlösungen, so behalten sie die kryohydratische Temperatur bis zum vollständigen Gefrieren mit genügender Genauigkeit bei. Durch zweckentsprechendes Mischen verschiedener Salze lassen sich so alle möglichen Temperaturen zwischen 0° und 30° herstellen. Der Gefrierpunkt von wässerigen Salzsäurelösungen wurde bis zu einer 4,3fach normalen Säure verfolgt. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung nahm in ganz regelmäfsiger Weise von 36,7 bis 61,9 zu. Die Einzelwerthe wichen von den seiner Zeit von Pickering erhaltenen, höchst unregelmäfsigen, sehr stark ab; es zeigt dies von Neuem, was man von den Pickering'schen Arbeiten mit ihren Knicken und Hydraten zu halten hat. Chlorkalium gab für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung nur wenig veränderliche Werthe, die anfangs langsam abnahmen, um bei den gröfsten Concentrationen wieder ein wenig zu steigen. Essigsäure wurde bis zu 11,19fach normal untersucht; die molekulare Erniedrigung nahm stetig von 19,4 bis 10,0 ab. Der niedrigste beobachtete Gefrierpunkt war — 27,47°.

A. Colson[3]) stellte Versuche „Ueber das Erstarren von Lösungen bei constanter Temperatur" an. Zweieinhalbprocentige Lösungen von Benzoësäure, Essigsäure, Naphtalin, p-Dichlorbenzol und m-Dinitrobenzol in Benzol wurden comprimirt, bis das Lösungsmittel auszukrystallisiren begann. Der Verfasser konnte eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht der ge-

---

[1]) Jahrb. 3, 19. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 572—584. — [3]) Compt. rend. de l'Acad. des sc. 120, 991—993.

lösten Substanzen und dem erforderlichen Drucke nicht auffinden. Als aber solche Lösungen von Dichlorbenzol, Essigsäure und Naphtalin untersucht wurden, die ungefähre Gefrierpunktserniedrigungen von 1° ergaben, erwies sich der für 1° Erniedrigung erforderliche Druck als nahe gleich —, wie zu erwarten war.

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Lösungen will A. Leduc[1]) dadurch bestimmen, dafs er den Druck mifst, bei welchem ein mikroskopisch beobachtetes Eiskryställchen mit der fraglichen Lösung im Gleichgewicht ist. Da der Druck einer Atmosphäre den Gefrierpunkt des Wassers nur um 0,0076° erniedrigt, so entspräche der noch leicht messbare Druckunterschied von 1 mm Quecksilber einem Temperaturunterschied von weniger als 0,00001°. Wenn die Messung des Druckes hier die einzige Schwierigkeit wäre, dann wäre der Gedanke ja nicht übel.

In einer Arbeit „Ueber die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten" hält Harry C. Jones[2]) seine früheren Resultate[3]) Nernst und Abegg[4]) gegenüber aufrecht, obwohl er gegen die exacten Ausführungen Dieser nichts Thatsächliches einzuwenden und auch nichts wesentlich Neues vorzubringen weifs. Er mufs übrigens selbst zugeben, dafs der von ihm gar nicht beachtete Einflufs der Kältemischung auf den Stand des Thermometers recht grofs ist, so dafs die Angabe von zehntel Milligraden gänzlich werthlos erscheint. Nernst und Abegg[5]) weisen denn auch in einer kurzen Entgegnung „Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen" die Einwendungen von Jones gebührend zurück.

E. Beckmann und A. Stock[6]) arbeiteten „Ueber die Molekulargröfse des Jods in Lösungen". Die verschiedene Färbung von Jodlösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln ist meist auf verschiedenes Molekulargewicht des Jods in diesen Lösungen zurückgeführt worden. So haben z. B. Gautier und Charpy behauptet, den Siedepunktsbestimmungen nach bilde das Jod in seinen braunen Lösungen mit Aether und Acetophenon als Lösungsmittel Moleküle J_4, in den rothen und violetten Lösungen mit Benzol und Schwefelkohlenstoff aber sei das Molekulargewicht J_2. Zu ähnlichen Schlüssen gelangten auch noch kürzlich G. Krüfs und E. Thiele[7]), obwohl inzwischen von verschiedenen Seiten festgestellt war, dafs entgegen den Angaben von Gautier und Charpy richtige Gefrier- und Siedepunktsbestimmungen für alle Lösungen das Molekulargewicht J_2 ergaben. Die Verfasser griffen

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des sc. 120, 436—439. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 283—293. — [3]) Dieses Jahrb. 1893, 9 f. — [4]) Ibid. 1894, 19 f. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 658—661. — [6]) Ibid. 17, 107—135. — [7]) Dieses Jahrb. 1894, 122—123.

deshalb von Neuem die Frage wieder auf. Kryoskopische Versuche mit den Lösungsmitteln p-Xylol, Aethylenbromid, Bromoform, Naphtalin, Eisessig und Urethan führten sämmtlich wieder zu dem Molekulargewicht J_2. Ebenso mit verdünnten Lösungen in Benzol, concentrirtere jedoch gaben ein gröfseres Molekulargewicht. Es ist das jedoch nicht darauf zurückzuführen, dafs hier das Jod wirklich complexere Moleküle bilde, der Grund für die Abnormität ist vielmehr der, dafs die Voraussetzung für das Erhalten richtiger Werthe, das Ausfrieren reinen Lösungsmittels, nicht zutrifft, indem das Benzol beim Auskrystallisiren Jod aufnimmt, wodurch natürlich die Depression zu klein, das Molekulargewicht also zu grofs ausfällt. Zieht man diesen Umstand in Rechnung, so wird auch hier das Molekulargewicht des Jods normal. Da übrigens das Verhältnifs der Concentrationen des Jods im festen und im flüssigen Benzol ein constantes ist, so mufs man schliefsen, dafs sich das Jod auch im festen Benzol mit der Molekulargröfse J_2 löst.

Läfst man Lösungen von Jod in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aethylenchlorid, Benzol, Aethylalkohol, Methylalkohol, Methylal oder Aceton kochen, so verdampft immer Jod mit. Bei der Bestimmung der Siedepunktserhöhungen ist dieser Umstand wohl zu berücksichtigen. Bringt man dem entsprechende Correctionen an — die Formeln hierfür sind angegeben —, so berechnen sich wieder für alle Lösungen normale Molekulargewichte des gelösten Jods, obwohl die Lösungen theils violett, theils roth und theils braun sind — also in voller Uebereinstimmung mit den kryoskopischen Versuchen.

Die Vertheilung des Jods zwischen den siedenden Lösungsmitteln und dem Dampfraume wurde ebenfalls untersucht. Die Vertheilungsverhältnisse erwiesen sich bei wechselnden Concentrationen constant, und auch hieraus mufs bekanntlich auf gleiches Molekulargewicht des Jods in beiden Phasen geschlossen werden. Für den Dampfraum ist diese Gröfse ohne Zweifel J_2, sie mufs es demnach auch für die Lösungen sein.

Als weiteren Beweis für die Verschiedenheit des Jods in seinen braunen und violetten Lösungen führten Gautier und Charpy an, dafs Bleiamalgam mit den violetten Lösungen grünes Quecksilberjodür, mit den braunen aber gelbes Bleijodid gebe. Aber auch hier haben sich die Autoren nur in ziemlich plumper Weise täuschen lassen, indem dieser scheinbare Unterschied nur auf die sehr verschiedene Löslichkeit des Quecksilberjodids in den fraglichen Flüssigkeiten zurückzuführen ist. Bei 23° löst nämlich:

Chloroform	Benzol	Aether	Aceton	Aethylalkohol	Methylalkohol
0,071 Proc.	0,247 Proc.	0,551 Proc.	2,005 Proc.	2,00 Proc.	3,975 Proc.

Quecksilberjodid.

Schüttelt man nun das Amalgam mit Jod gelöst in solchen Flüssigkeiten, welche entstehendes Quecksilberjodid reichlich aufnehmen, so wird durch das Herauslösen des letzteren das ebenfalls auftretende Bleijodid isolirt, aufserdem setzt sich das gelöste Quecksilberjodid rasch mit Blei unter Bildung weiterer Mengen Bleijodid um. Unter den Quecksilberjodid wenig lösenden Flüssigkeiten aber wird ersteres durch das überschüssige Metall rasch zu Jodür reducirt.

Der Grund für die verschiedenen Farben der Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln läfst sich also einstweilen noch nicht angeben.

Zu einem abweichenden Resultate bezüglich der Molekulargröfse des gelösten Jods kam A. A. Jakowkin[1]) gelegentlich einer Arbeit, „Zur Frage über die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln“. Der Verfasser stellte fest, dafs das Vertheilungsverhältnifs des Jods zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, Bromoform und Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser, und ebenso von Brom zwischen diesen Flüssigkeitspaaren nicht constant ist, sondern sich mit der Concentration mehr oder weniger stark ändert. Er schliefst hieraus, dafs das Jod und Brom in den concentrirteren Lösungen des organischen Lösungsmittels complexere Moleküle bilde. Dieser Schlufs erscheint indessen keineswegs einwandsfrei, denn der Vertheilungssatz gilt doch nur für verdünnte Lösungen, in welchen das Lösungsmittel durch die Aufnahme der gelösten Substanz in seiner Natur nicht wesentlich verändert wird. Wenn aber, wie im hier vorliegenden Falle, eine der benutzten Lösungen in 1000 ccm 692 g Substanz gelöst enthält, so kann man eine solche Lösung weder zu den verdünnten rechnen, noch kann man annehmen, dafs die Natur des Lösungsmittels in ihr unverändert sei. Man darf also auch nicht den Vertheilungssatz auf sie ohne Weiteres anwenden wollen.

Wenn wir auch durch die Arbeiten Ostwald's und Anderer über die Abhängigkeit der Volumenänderungen bei der Neutralisation von der Natur der Säure und der Base genügend orientirt waren, so war doch über die Abhängigkeit dieser Volumenänderungen von Concentration und Temperatur nichts bekannt. Diese Lücken unseres Wissens auszufüllen, hat G. Tammann[2]) unternommen. Er bestimmte für sehr verschiedene Concentrationen die Volumenvermehrung, welche auftritt, wenn ein Grammäquivalent Säure mit einem Grammäquivalent Basis neutralisirt wird. Für Chlorwasserstoff und Natriumhydroxyd ist diese Ausdehnung für alle

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 585—594. — [2]) Ibid. **16**, 91—96 und 139—146, 1895.

Concentrationen von 0,1- bis 0,005fach normal, nahezu constant 23 ccm. Für schwächere Säuren wird die Ausdehnung um so gröfser, je verdünnter die Lösungen sind. Für dasselbe Concentrationsintervall steigt die Ausdehnung bei der Schwefelsäure von 15,3 bis 22,4 ccm; bei der Essigsäure von 11,7 auf 13,0 ccm und bei der Monochloressigsäure von 12,8 auf 16,8 ccm. Wahrscheinlich würden für unendliche Verdünnung alle Säuren den Grenzwerth von 23 ccm erreichen. Es entspricht dieses Verhalten dem Ionisationsgrade der Säuren.

Man kann nun die Volumina von Lösungen unter der Annahme berechnen, dafs im Inneren einer Lösung der Binnendruck gröfser ist, als im Lösungsmittel selbst, und dafs eine Vermehrung des Binnendruckes auf das Volumen der Lösung in ähnlicher Weise wirkt, wie eine Vermehrung des äufseren Druckes. Die Amagat'schen Versuche ergeben weiter eine Beziehung zwischen dem äufseren Drucke und dem Volumen. Wendet man diese Beziehung auf die Aenderung des inneren Druckes bei der Neutralisation an, so zeigen die berechneten Zahlen eine ziemlich gute Uebereinstimmung mit den bei der Neutralisation beobachteten Volumenänderungen. Besonders gut aber ist die Uebereinstimmung, welche zwischen der Abhängigkeit der Zusammendrückbarkeit und der Ausdehnung bei der Neutralisation von der Temperatur besteht. — „Ueber die Volumina einiger wässeriger Salzlösungen zwischen 100° und 150°" handelt eine Arbeit von K. Zepernick und G. Tammann[1]). Die Volumina einer Wassermenge von 0° unter verschiedenen Drucken verhalten sich ebenso wie die Volumina der Wassermenge bei 120 bis 130° unter denselben Drucken. Wenn sich nun die Lösungen ebenso verhalten, so müssen auch die bei 0° gleichen Volumina verschieden concentrirter Lösungen bei 120 bis 130° wieder gleich werden. Um dies experimentell zu prüfen, wurden zwischen 100 und 150° dilatometrische Bestimmungen der Wärmeausdehnung von Wasser und wässerigen, verschieden concentrirten Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorwasserstoff, Chlorcalcium, Natriumhydroxyd und Natriumsulfat gemacht, und zwar bei dem herrschenden Atmosphärendrucke plus einem Ueberdruck von $10\frac{1}{2}$ m Quecksilber. Die Resultate entsprachen im Mittel den erwarteten Werthen. — In einer weiteren Arbeit „Ueber die specifischen Wärmen der Lösungen" konnte G. Tammann[2]) zeigen, dafs man, ausgehend von den Wärmeausdehnungen der Lösungen, die specifischen Wärmen derselben mit grofser Annäherung berechnen kann, dafs die unverstandene Thatsache der Wärmecapacitätsverminderung bei der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 659—670, 1895. — [2]) Ibid. 18, 625 bis 644, 1895.

Auflösung von Salzen eine Folge der Erhöhung des Binnendruckes ist, und dafs der Parallelismus zwischen Wärmecapacität und Volumenänderung bei der Neutralisation und der Verdünnung seine gemeinsame Ursache in der Binnendrucksänderung bei diesen Processen findet.

Auch die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen vom Druck wurde von G. Tammann[1]) studirt. Von der Annahme ausgehend, dafs Aenderungen des äufseren Druckes gleiche Aenderungen des inneren Druckes hervorrufen und dafs gleichen Aenderungen des inneren und des äufseren Druckes gleiche Volumenänderungen entsprechen, berechnete der Verfasser an der Hand von Versuchen anderer Forscher eine Formel, aus welcher die nach Aenderung des äufseren oder inneren Druckes eintretenden Volumenänderungen bestimmt werden können. Jedoch stimmen die berechneten Zahlen mit den erhaltenen theilweise nicht überein. Der Verfasser macht deshalb weiter die Annahme, dafs durch den Druck in der Lösung Reactionen hervorgerufen werden, die dann auch bei Steigerung des inneren Druckes durch Vergröfserung der Concentration eintreten müfsten. Aus der Abhängigkeit der Compressibilität von der Concentration lassen sich nun corrigirte Formeln herleiten, bei deren Benutzung die beobachteten und berechneten Zahlen gut übereinstimmen. Hierdurch wird es ermöglicht, aus den leicht zu bestimmenden Wärmeausdehnungen der Lösungen die schwer zu ermittelnde Compressibilität abzuleiten.

Die Beziehungen zwischen „Dissociation und optischer Drehung activer Salzlösungen“ wurden von E. Rimbach[2]) untersucht. Nach der Theorie kommt einem optisch activen Salze im ionisirten und im nicht ionisirten Zustande je ein ganz bestimmtes, im Allgemeinen verschiedenes Drehungsvermögen zu. Es müfste deshalb möglich sein, aus Messungen an verschieden concentrirten wässerigen Lösungen, in welchen das Salz verschieden stark ionisirt ist, den Ionisationsgrad zu berechnen. Ist $[a]_0$ die Drehung des gar nicht ionisirten Salzes, $[a]_\infty$ die des vollkommen in seine Ionen gespaltenen und $[a]$ die wirklich beobachtete Drehung, so wäre, wenn sich keine störenden Nebeneinflüsse geltend machten, der Ionisationsgrad n augenscheinlich gegeben durch die Gleichung

$$n = 100 \frac{[a] - [a]_0}{[a]_\infty - [a]_0}.$$

Bei Messungen, welche mit Hülfe des sehr leicht löslichen Rubidiumtartrats angestellt wurden, wurde gefunden $[a]_\infty = 19{,}51$ und $[a]_0 = 25{,}63$. Die aus diesen Messungen für n ermittelten Werthe stimmten jedoch sehr wenig mit den aus der Leitfähigkeit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 620—636. — [2]) Ibid. 16, 671—676, 1895.

ermittelten Ionisationsgraden überein, so dafs augenscheinlich Störungen durch Hydratbildung, Hydrolyse u. dergl. Platz greifen. Strahlen verschiedener Wellenlänge, durch „Strahlenfilter" hergestellt, ergaben keinen Unterschied im Resultat.

Um die Hypothese von der Färbung der Ionen zu prüfen, hat G. Magnanini[1]) Versuche mit Dimethylviolursäure, Isonitrosodiketohydrinden und Dichlorchinondimalonsäureäther angestellt. Die beobachteten Thatsachen stimmten mit den Forderungen dieser Theorie überein.

Stöchiometrie krystallisirter Körper.

Auf dem Wege zur Ermittelung der Molekulargröfse krystallisirter, einheitlicher Substanzen wurde der erste Schritt gethan. In einer „Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen" betitelten Arbeit machte F. W. Küster[2]) Mittheilung über die Naphtolmengen, welche Wasser aus isomorphen Mischungen von β-Naphtol und Naphtalin aufzunehmen vermag. Mit dem Naphtolgehalt der isomorphen Mischungen steigt auch der Naphtolgehalt des Wassers, das mit diesen Mischungen im Gleichgewicht steht, jedoch nicht bis zu Ende, wo der Bodenkörper[3]) reines Naphtol ist. Die Concentration der Naphtollösung erreicht vielmehr schon früher nach continuirlichem Anstieg ein Maximum, um dann plötzlich zu einem gewissen, nun bis zum Ende constant bleibenden Werthe abzufallen. Dieser Werth entspricht also der Löslichkeit des reinen Naphtols.

Betrachtet man zunächst den ansteigenden Zweig der Löslichkeitscurve, so ergiebt sich aus dem gekrümmten Verlaufe derselben, dafs kein constantes Vertheilungsverhältnifs des Naphtols zwischen der festen und der flüssigen Phase besteht. Das Molekulargewicht des Naphtols in der Lösung und im Bodenkörper mufs also ein verschiedenes sein. Nun erweist sich aber das Verhältnifs $\sqrt{K_m} : K_w$ als durchaus constant, worin bedeutet K_m die räumliche Concentration des Naphtols in der Mischung und K_w dieselbe im Wasser. Hieraus folgt, dafs das physikalische Molekül des krystallisirten Naphtols in der isomorphen Mischung doppelt so grofs ist, als das der im Wasser gelösten Substanz. Letzteres ist das einfache, also ist das der Krystalle $(C_{10}H_8O)_2$. Aus der Isomorphie von Naphtol und Naphtalin folgt zugleich, dafs das Krystallmolekül des Naphtalins $(C_{10}H_8)_2$ ist. Es können nun in der isomorphen Mischung aber auch gemischte Moleküle $(C_{10}H_8 . C_{10}H_8O)$

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 4 [2], 60—63. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 357—373; siehe auch Verh. d. Vers. deutscher Naturf. und Aerzte 1894, 104—109. — [3]) Unter Bodenkörper versteht man eine feste, mit ihrer Lösung in Berührung befindliche Substanz.

auftreten, und diese an sich schon sehr wahrscheinliche Annahme macht nun auch den sonst unverständlichen, ohne Analogie dastehenden weiteren Verlauf der Löslichkeitscurve verständlich. So lange in dem Bodenkörper Naphtalin vorherrscht, werden die Krystallmoleküle Naphtalin $(C_{10}H_8)_2$ und Naphtol - Naphtalin $(C_{10}H_8 . C_{10}H_8O)$ sein, während reines Naphtol $(C_{10}H_8O)_2$ nicht oder doch nur sehr untergeordnet vorkommt. Es wird also hier die durch Zusatz von Naphtalin mehr oder weniger verminderte Löslichkeit des Naphtols aus dem Naphtol-Naphtalin $(C_{10}H_8 . C_{10}H_8O)$ zur Beobachtung gelangen, und zwar ist die Löslichkeit dieser Substanz für sich allein gröfser, als die des reinen Naphtols. Herrscht aber bei fortschreitender Vermehrung des Naphtolgehaltes dieses schliefslich im Bodenkörper vor, so müssen in diesem nothwendig auch Moleküle $(C_{10}H_8O)_2$ auftreten, wodurch die Löslichkeit plötzlich zu der dieser Substanz in unvermischtem Zustande abfallen mufs, welche Forderung mit der Beobachtung thatsächlich übereinstimmt.

Einen zweiten Weg zur Ermittelung der Molekulargröfse der Substanzen in der behandelten isomorphen Mischung bieten die von Nernst und dem Verfasser entwickelten und geprüften Gesetzmäfsigkeiten über die Löslichkeitsverminderung. Es handelt sich hier um die Verminderung der Löslichkeit des Naphtols im Wasser durch Zusatz von Naphtalin zum Naphtol. Der Verfasser konnte zeigen, dafs die bekannten Gesetzmäfsigkeiten der Löslichkeitsverminderung hier nur dann zum Vorschein kommen, wenn man die Annahme macht, dafs die sich lösende Substanz die Moleküle $(C_{10}H_8 . C_{10}H_8O)$ besitzt, die die Löslichkeit vermindernde aber die Moleküle $(C_{10}H_8)_2$. Beide Wege führen also zu dem nämlichen Resultate, dafs die Krystallmoleküle des Naphtalins und des β-Naphtols doppelt so grofs sind, als die Moleküle dieser Substanzen im gasförmigen Zustande.

Richard Löwenherz[1]) untersuchte „Die Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes durch Zusatz von Fremdkörpern“. Als mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates die Molekulardepression des Glaubersalzes beim Zusatz anderer Substanzen bestimmt wurde, ergab sich für die Nichtleiter Harnstoff, Glykokoll, Traubenzucker, Formamid und Glycerin in guter Uebereinstimmung der Werth 32,6. Von Elektrolyten lieferten Natriumsalze, wie das Chlorid, Chromat, Carbonat, Persulfat und auch das tertiäre Orthophosphat dieselbe Zahl, weil ihre Ionisation in der mit Natriumionen überhäuften Lösung auf einen unbedeutenden Betrag zurückgedrängt wird. Für das Persulfat wird die auch sonst als die richtige erwiesene Formel $Na_2S_2O_8$ bestätigt. Dafs

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 70—90.

das tertiäre Phosphat fast normale Werthe ergab, mufs überraschen, weil man auf weitgehende Hydrolyse in das secundäre Salz und Natriumhydroxyd gefafst sein mufste. Die Abweichungen betragen aber nur 15 Proc. Sulfate anderer Metalle, wie Kalium, Ammonium und Lithium, lieferten um das Doppelte zu grofse Molekulardepressionen (etwa 68), weil sie sich in die Ionen $M^{\cdot}$ und MSO_4' spalten, deren Entwickelung durch die Ionen $Na^{\cdot}$ und $NaSO_4'$ der Lösung nicht behindert werden kann. Ein weiterer Zerfall des Ions MSO_4' wird aber praktisch unmöglich gemacht, weil die Concentration des dadurch entstehenden Anions in der Lösung bereits eine zu grofse ist.

Werden Combinationen anderer Ionen hinzugegeben, wie Chlorkalium, Kaliumnitrat, -chromat oder -carbonat, so fallen die Depressionen in Folge doppelter Umsetzungen zu grofs aus.

Ein weiterer Theil der Arbeit bringt im Anschlufs an die Untersuchung Goldschmidt's den Nachweis, dafs die Temperatur maximaler Löslichkeit von Glaubersalz in einer zwölfprocentigen Harnstofflösung zusammenfällt mit dem Schmelzpunkte von Glaubersalz, dem eine entsprechende Menge Harnstoff zugegeben ist. Der Schnittpunkt der Löslichkeitscurven von wasserfreiem Natriumsulfat und Glaubersalz war nämlich 29,35°, die Schmelztemperatur 29,26°. Harnstoff erhöht also, wie es nach Goldschmidt's Resultaten zu erwarten war, die Löslichkeit des Glaubersalzes, vermindert aber die des Natriumsulfats.

Die experimentell zu 32,6 gefundene Molekulardepression des Glaubersalzes wurde theoretisch aus der Schmelzwärme zu 36 und aus der Tension der Lösung zu 33,8 abgeleitet.

Gelegentlich einer Untersuchung „Ueber die Löslichkeit überschmolzener Flüssigkeiten“ beobachtete L. Bruner [1]), wie nicht anders zu erwarten, dafs überschmolzenes Natriumhyposulfit in Alkohol leichter löslich ist, als das krystallisirte Salz gleicher Temperatur.

Beiträge zur Kenntnifs der Kryohydrate lieferte M. Roloff [2]). Construirt man einmal die Curve, welche die Löslichkeit irgend einer Substanz in einer Flüssigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur angiebt, und zweitens die Curve der entsprechenden Gefrierpunktserniedrigung, so liefert der Durchschnitt beider Curven den kryohydratischen Punkt, bei welchem sich bei fortschreitender Wärmeentziehung beide Substanzen unverbunden neben einander abscheiden. Die fraglichen Curven wurden für vier Substanzpaare experimentell bestimmt. Der kryohydratische Punkt liegt für Benzoësäure-Benzol bei 4,2° mit einem

---

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **121**, 59—60. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 325—356. Ausführlicher als Preisschrift, Göttingen.

Benzoësäuregehalt von 5,1 Proc.; für Essigsäure-Benzol bei —8,6° mit 35,8 Proc. Essigsäure, für Naphtalin-Diphenylamin bei 32,45° mit 30,1 Proc. Naphtalin. Auch der Einflufs des äufseren Druckes auf die Lage des kryohydratischen Punktes wurde untersucht. Rechnung und Versuch ergaben in guter Uebereinstimmung, dafs für Naphtalin-Diphenylamin der kryohydratische Punkt für etwa 33 Atmosphären Druck um 1° steigt. Als zu den Paaren dritte Körper zugegeben wurden, die sich entweder nur in einem oder aber auch in beiden Substanzen lösten, wurden die zu erwartenden Erscheinungen beobachtet.

A. Ponsot[1]) zeigt in einer „Ueber die Kryosalze“ betitelten Arbeit, dafs ihm, wie vielen seiner Landsleute, das Wesen der Kryohydrate immer noch nicht klar geworden ist. Es ist ganz erstaunlich, wie wenig man sich jenseits des Rheines im Allgemeinen um die deutsche Literatur zu bekümmern scheint. Würden dort die Lehrbücher der theoretischen Chemie von Nernst und Ostwald mehr studirt, so bliebe wohl ein guter Theil der alljährlichen Arbeiten zum Ruhme ihrer Verfasser unpublicirt.

W. Muthmann und O. Kuntze[2]) haben die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare untersucht, doch haben die Autoren keinen Versuch gemacht, ihr experimentelles Material wissenschaftlich zu verwerthen. A. Fock[3]) hat nun aber das Versäumte inzwischen nachgeholt, indem er die von jenen mitgetheilten Thatsachen in bekannter Weise zur Bestimmung der Gröfse des Krystallmoleküls benutzte. Der Vertheilungssatz läfst sich hier nicht ohne Weiteres auf die Vertheilung eines der beiden isomorphen Salze in der festen und in der flüssigen Phase anwenden, weil ein im Allgemeinen grofser und nicht bekannter Theil des Leiters in der wässerigen Lösung in seine Ionen gespalten ist, und weil dieser gespaltene Antheil für die Vertheilung zwischen Bodenkörper und Lösung direct keine Rolle spielt. Der Autor glaubt jedoch diesen störenden Factor in vielen Fällen, wenn auch nicht ganz, so doch zum gröfsten Theil eliminiren zu können; denn „nach Nernst (Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 381) ist ja bei Salzen mit gleichnamigem Ion der Ionisationszustand von beiden gleich demjenigen an der Gesammtconcentration“. Der Referent versteht zwar diesen Satz nicht, der sich auch an der citirten Stelle gar nicht findet, der Verfasser meint aber augenscheinlich den hier zur Anwendung kommenden bekannten Arrhenius'schen Satz, dafs zwei Lösungen mit einem gemeinschaftlichen Ion ihren Dissociationszustand beim Vermischen nicht ändern, wenn sie jenes Ion in gleicher Con-

---

[1]) Bull. de la Soc. chim. de Par. [3] **13**, 312—316. — [2]) Zeitschr. f. Krystallogr. **23**, 368—378. — [3]) Ber. **28**, 2734—2742.

centration enthalten [1]). Es ist deshalb die Annahme zulässig, dafs in Lösungen einer Reihe isomorpher Mischkrystalle Proportionalität zwischen den Gesammtconcentrationen eines der Componenten und den Concentrationen des nicht ionisirten Antheiles besteht, wenn die Componenten der Mischkrystalle ein gemeinsames Ion bilden und bei sonst naher Verwandtschaft molekularprocentisch nahe gleich löslich sind; denn dann ist nahe gleiche Concentration des gemeinsamen Iones in den gesättigten Lösungen sehr wahrscheinlich.

Für die isomorphen Mischungen aus KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 ergiebt sich nun ziemlich gute Constanz der Vertheilung der einzelnen Salze zwischen der festen und der flüssigen Phase, woraus folgt, dafs diese Salze in wässeriger Lösung, so weit sie nicht ionisirt sind, und im Krystall dasselbe Molekulargewicht besitzen. Für $KMnO_4$ und $KClO_4$ folgt analog, dafs sich die gelösten Salzmoleküle beim Eintritt in die Krystalle verdoppeln. — Was nun das dritte Salzpaar, $KMnO_4$ und $RbMnO_4$, anbetrifft, so weist der Verfasser nach, dafs die von Muthmann und Kuntze aus ihren Beobachtungen abgeleitete Schlufsfolgerung, die Salze bildeten keine vollständige Mischungsreihe, falsch ist. Auch die Zahlen dieser Reihe scheinen — so weit sie zuverlässig sind — für Doppelmoleküle in den Krystallen zu sprechen. Der Verfasser kommt also hier zu dem schon früher von F. W. Küster [2]) ebenfalls erhaltenen Resultate, dafs die physikalischen Moleküle krystallisirter Substanzen entweder nicht oder doch nur wenig complicirter sind, als die Moleküle von Flüssigkeiten oder Gasen.

Wendet man die Massenwirkungsgesetze auf den Fall gesättigter wässeriger Salzlösungen und unter Berücksichtigung der Ionisation an, so gelangt man zu den beiden folgenden Sätzen: 1. „Die nicht ionisirte Menge des Salzes, womit die Lösung gesättigt ist, bleibt constant, wenn ein anderes Salz zugesetzt wird.“ 2. „Das Product der Mengen der Ionen des die Lösung sättigenden Salzes bleibt ebenfalls constant.“ Da die Gültigkeit dieser Schlüsse noch nicht genügend erwiesen schien, unternahmen A. A. Noyes und Ch. G. Abbot [3]) „eine Prüfung der Principe der Löslichkeitsbeeinflussung und einen Vergleich der daraus und aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Dissociationswerthe“. Sind m_0 und m'_0 die Löslichkeiten zweier Salze mit einem gemeinsamen Ion in Wasser, m und m' die Löslichkeiten bei gleichzeitiger Anwesenheit der Salze, und a_0, a'_0, a und a' die entsprechenden Ionisationsgrade, so ergeben sich unter Anwendung der zu prüfenden Sätze augenscheinlich die Gleichungen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 284 ff. — [2]) Ibid. 17, 357—373; vergl. dieses Jahrbuch weiter oben S. 29 u. 30. — [3]) Ibid. 16, 125—138.

$$m_0 (1 - a_0) = m (1 - a)$$

und

$$m'_0 (1 - a'_0) = m' (1 - a'),$$

für die nicht ionisirten Antheile, und

$$m_0^2 a_0^2 = m a (m a + m' a')$$

und

$$m'^2_0 a'^2_0 = m' a' (m a + m' a')$$

für die Ionen.

Da diese vier Gleichungen nur die vier unbekannten Gröfsen a^0, a'_0, a und a' enthalten, lassen sie sich auflösen. Als geeignetes Versuchsmaterial erwiesen sich das Chlorid, das Sulfocyanat und das Bromat des Thalliumoxyduls, deren Lösungen bei 40° 0,025-, 0,028- und 0,022 fach normal sind.

Für 100 a_0, d. i. der Ionisationsgrad des in reinem Wasser gesättigten Salzes, ergaben sich die Werthe:

für	TlCl	aus der Combination mit	TlSCN	86,5 ± 0,7
„	„	„ „ „ „	$TlBrO_3$	86,5 ± 0,7
„	TlSCN	„ „ „ „	TlCl	86,7 ± 0,4
„	„	„ „ „ „	$TlBrO_3$	86,6 ± 0,4
„	$TlBrO_3$	„ „ „ „	TlCl	89,9 ± 0,4
„	„	„ „ „ „	TlSCN	91,1 ± 0,7

Die endgültigen wahrscheinlichsten Werthe sind hiernach:

für TlCl 86,5 ± 0,3, für TlSCN 86,6 ± 0,3 und für $TlBrO_3$ 90,2 ± 0,4.

Die vorzügliche Uebereinstimmung der Werthe für jedes Salz aus den beiden unabhängigen Versuchen rechtfertigt den Schlufs, dafs die den Rechnungen zu Grunde gelegten Löslichkeitsprincipe streng gültig sind.

Zur Controle der für den Ionisationsgrad erhaltenen Werthe wurden dieselben weiter noch aus den molekularen Leitfähigkeiten der Salze in gesättigter Lösung und in den Lösungen $v = 1000$ und $v = 1667$ bestimmt. Es ergab sich hier 100 a_0 (wie oben bei 40°):

für TlCl 86,6 ± 0,1, für TlSCN 85,6 ± 0,1 und für $TlBrO_3$ 89,0 ± 0,1.

Hierdurch ist bewiesen, dafs die Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmethode bei der Bestimmung des Ionisationsgrades zu denselben Resultaten führen.

Weiter ist nun auch endgültig festgestellt, dafs das Massenwirkungsgesetz auf die Aenderung der Ionisation von Salzen mit der Verdünnung nicht anwendbar ist. Der Sachverhalt ist hier vielmehr der folgende: Das Product der Mengen der Ionen steht bei verschiedenen Verdünnungen nicht in einem constanten Verhältnisse zu der Menge des undissociirten Salzes, wohl aber hat das jeder Menge undissociirten Salzes entsprechende Product der

Ionen einen bestimmten Werth, welcher von der relativen Menge der Ionen ganz unabhängig ist. Vorstehendes ist bislang jedoch nur für relativ verdünnte Lösungen — bis 0,03fach normal — erwiesen.

Eine recht werthvolle Arbeit über „Molekulare Löslichkeitserhöhung“ verdanken wir H. Goldschmidt [1]). Eine Substanz hat im Allgemeinen in Wasser eine andere Löslichkeit, als ihr „Hydrat“. Der Durchschnitt beider Löslichkeitscurven ist die Umwandlungstemperatur. Bei der Umwandlungstemperatur hält sich die Dampfspannung aus dem „Hydrat“ und aus der Lösung das Gleichgewicht. Mit abnehmender Temperatur fällt die Spannung des Hydrates rascher, als die der Lösung. Durch Zusatz eines Fremdkörpers zur Lösung wird nun die Spannung der Lösung verringert, die des Hydrates aber nicht, der Schnittpunkt der Curven, die Umwandlungstemperatur, geht also herunter. Nun wird nach Nernst die Löslichkeit der Substanz selbst durch Zusatz kleiner Mengen indifferenter fremder Substanzen nicht beeinflufst, die Löslichkeit des „Hydrates“ mufs deshalb bei Gegenwart des Fremdkörpers entsprechend steigen, damit der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitscurven mit dem erniedrigten Umwandlungspunkte zusammenfällt. Die Löslichkeit eines Hydrates mufs deshalb auch durch äquimolekulare Mengen aller Nichtelektrolyte gleich stark erhöht werden, woraus sich ein neuer Weg der Molekulargewichtsbestimmung ergiebt.

Diese Forderungen der Theorie wurden mit Hülfe des p-Nitrophenolnatriums geprüft, dafs mit zwei und mit vier Molekülen Krystallwasser erhalten werden kann. Versuche mit dem Dilatometer ergaben, dafs sich das Tetrahydrat nahe bei 36° in das Dihydrat und Wasser spaltet, während sich aus der Lage der Löslichkeitscurven der Umwandlungspunkt in guter Uebereinstimmung zu 35,79° ergiebt. Weiter wurden die Löslichkeiten der beiden Hydrate in reinem Wasser und in normalen wässerigen Lösungen von Harnstoff, Glycerin, Aceton, Acetonitril, Propionitril, Urethan und Aethylalkohol untersucht. Beide Substanzen wurden von den wässerigen Lösungen in der That reichlicher aufgenommen, als von reinem Wasser, nur die äthylalkoholhaltige Lösung verhielt sich wie Wasser selbst. Glycerin, Harnstoff, Aceton und Propionitril vermehrten die Löslichkeit fast im selben Grade, Acetonitril etwas weniger, Urethan etwas mehr. Die Löslichkeitserhöhung durch diese sechs Substanzen war übrigens für das Tetra- und für das Dihydrat nahezu die nämliche. Dafs Aethylalkohol die Löslichkeit beider Substanzen nicht vermehrt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass der Alkohol die Löslich-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 145—163, 1895.

keit der wasserfreien Substanzen selbst vermindert. Berechnet man auf theoretischer Grundlage das Verhältnifs der molekularen Löslichkeitserhöhungen der beiden Hydrate, so findet man, dafs diese Zahlen bei Harnstoff, Glycerin, Aceton und Urethan mit den experimentell gewonnenen nahe übereinstimmen.

Ein sehr interessantes „Zusammenfliefsen und Ausheilen fliefsend weicher Krystalle“ beobachtete O. Lehmann[1]), als er die Krystallisation von Seife (Kaliumoleat) aus Alkohol unter dem Mikroskop verfolgte. Die Krystalle dieser Substanz sind doppeltbrechend und wahrscheinlich quadratisch, sehr weich, so dafs sie in äufseren Druck fliefsend nachgeben. Berühren sich nun zwei Individuen verschiedener Orientirung, so verwachsen sie sehr rasch, indem sich das kleinere Exemplar dreht, bis beide gleich orientirt sind. Splitter gröfserer Individuen fliefsen rasch in symmetrische Gestalt zurück. Stücke starrer Krystalle heilen sich nun zwar auch aus, aber nur langsam und durch Vermittelung des Lösungsmittels, während hier bei den zähflüssigen Krystallen der Oelseife die Oberflächenspannung die Verschiebung der Theile bewirkt. Die inneren orientirenden und fixirenden Kräfte des Krystalles bedingen im Verein mit der Oberflächenspannung die Gestaltung des Krystallindividuums.

Von vielen Forschern wird bekanntlich immer noch angenommen, dafs die Symmetrie eines Krystalles durch die Symmetrie der ihn aufbauenden Moleküle bedingt sei, obwohl sich die Nothwendigkeit dieser Forderung ganz und gar nicht einsehen läfst, indem sich auch die unsymmetrischsten Moleküle — und Mangel an Symmetrie dürfte die Regel im Bau der Moleküle sein — nach den aller symmetrischsten Punktsystemen anordnen lassen. H. Traube[2]) beschreibt nun in einer Abhandlung „Ueber die Krystallform regulärer und optisch einaxiger Substanzen, deren Lösungen ein optisches Drehungsvermögen besitzen“, einige Alaune, deren molekulare Asymmetrie durch das starke Drehungsvermögen der Lösungen erwiesen ist, die aber dennoch ganz gewöhnliche reguläre Krystalle bilden, die sich der Polarisationsebene des Lichtes gegenüber indifferent verhalten. Der Coniineisenalaun ist, seinen Aetzfiguren nach zu schliefsen, regulär tetartoëdrisch, für seine Lösung ist $[\alpha]_D = +0{,}53^0$. Der entsprechende Aluminiumalaun zeigt dieselben Eigenschaften, nur ist bei ihm $[\alpha]_D = +0{,}68^0$. Beide Alaune dürften mit den gewöhnlichen wohl nicht isomorph sein. — Der ebenfalls optisch active Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$, erwies sich als hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch mit negativer Doppelbrechung.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 91—96, 1895. — [2]) Jahrb. f. Mineralogie, 9. Beilageband 1895, 625—630.

Ueber die blaue Jodcholalsäure theilte F. W. Küster[1]) eine Reihe von Beobachtungen mit. Wie der Verfasser nachgewiesen hat[2]), ist die blaue Jodstärke keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jodjodkalium in gequollener Stärke. Es lag mehr als nahe, diese Auffassung auch auf die der Jodstärke in vielen Stücken so ähnliche Jodcholalsäure zu übertragen. Die Untersuchung zeigte jedoch, dafs dies nicht gerechtfertigt ist. Denn als Cholalsäure aus alkoholischen Lösungen von Jodjodkalium wechselnder Concentration abgeschieden wurde, fiel die Säure unverändert aus, so lange die Concentration des Jods hinter einem Gehalt von 0,020 g in 100 ccm zurückblieb. Als jedoch diese Grenze allmählich überschritten wurde, trat mehr und mehr der blauen Substanz neben der unveränderten weifsen Verbindung auf, während die Concentration der Mutterlauge für das Jod immer 0,020 g in 100 ccm blieb. Die Cholalsäure nahm aber nur so lange das überschüssige Jod aus der Lösung fort, bis sie für jedes Molekül ein Molekül Jod gebunden hatte, das dann noch überschüssige Jod blieb in der Lösung. Von einer Vertheilung des Jods zwischen der Säure und der Lösung kann also nicht die Rede sein. Die Substanz charakterisirt sich vielmehr als eine sich dissociirende Verbindung, deren Dissociationsdruck gerade dem osmotischen Druck einer Jodlösung das Gleichgewicht hält, die in 100 ccm 0,020 g Jod enthält. Weitere Versuche thaten nun aber dar, dafs die Verbindung nur in krystallisirter Form besteht, indem auch in concentrirten Lösungen das gesammte Jod in freiem Zustande vorhanden ist. Das Jod (resp. Jodjodkalium) spielt also in den Krystallen der blauen Jodcholalsäure ganz dieselbe Rolle, wie Wasser, Alkohol, Benzol etc. in den entsprechenden Krystallen mit „Krystallwasser“, „Krystallalkohol“, „Krystallbenzol“ und dergleichen. Die blaue Jodcholalsäure ist also eine ausgesprochene Krystallstructurverbindung, deren Existenz an die Structur des Krystalles gebunden ist.

Rothes und gelbes Quecksilberoxyd werden gemeinhin für verschiedene Körper gehalten, indem das erstere krystallisirt, das zweite aber amorph sein soll. Hiergegen sprach die Thatsache, dafs sich beide Formen nach Varet in Cyanwasserstoffsäure mit gleicher Wärmetönung lösen. Eine von W. Ostwald[3]) veranlafste Untersuchung ergab nun, dafs die elektromotorische Kraft eines Elementes

Hg | rothes Oxyd | Kalilauge | gelbes Oxyd | Hg

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 156—163, 1895; siehe auch Ber. 28, 783—385. — [2]) Siehe dieses Jahrbuch, weiter oben. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 159—160.

gleich Null (oder höchstens = 0,001 Volt) ist. Hieraus folgt, dafs beide Quecksilberoxyde identisch sind. Sie verhalten sich zu einander wie Kaliumbichromat in Krystallen und als Pulver, von welchen ersteres ja auch roth, letzteres aber mehr gelb ist.

Auf Grund einiger an isomorphen Mischkrystallen gemachten Beobachtungen waren H. Ambronn und M. Le Blanc[1]) zu dem Schlusse gelangt, wir seien nicht mehr berechtigt, von isomorphen Mischungen zu sprechen, insofern man mit dem Worte Mischung eine molekulare Durchdringung bezeichnen wolle, es sei vielmehr angebracht, fortan von isomorphen Gemengen zu sprechen. Dieser Auffassung über das Wesen der isomorphen Mischkrystalle trat F. W. Küster[2]) in einer „Ueber das Wesen isomorpher Mischungen" betitelten Notiz entgegen, indem er darauf hinwies, dafs die von den gedachten Autoren gemachte Annahme mit einigen wohl studirten Eigenschaften dieser Gebilde in unvereinbarem Widerspruch stehe. Auch konnte er zeigen, dafs keine der von Ambronn und Le Blanc gemachten Beobachtungen wirklich zu den von jenen gezogenen Schlüssen führe, indem dieselben auch ungezwungen mit der alten, wohl begründeten und gut gestützten Auffassung vereinbar seien.

Die „Bestimmung der Umwandlungstemperatur auf elektrischem Wege" wurde von A. E. Baur[3]) ausgeführt.

Mit Hülfe umkehrbarer Elektroden aus Quecksilber und Merkurophosphat wurde die Umwandlungstemperatur des $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ in $Na_2HPO_4 . 7H_2O$ zu 36,5 bis 36,8° ermittelt. Bei dem Doppelsalz $HgJ_2 . 2AgJ$ versagte aber die Methode, weil das Quecksilberjodid durch das Quecksilber der Elektrode zu rasch zu Jodür reducirt wird. Die gesuchte Temperatur scheint etwa 50° zu sein, doch hat es den Anschein, als ob es sich gar nicht um eine eigentliche Umwandlung in eine andere Form derselben Substanz handle, sondern um einen Zerfall des Doppelsalzes unter Ausgabe von Quecksilberjodid.

J. Violle[4]) fand — wie?, ist noch nicht näher angegeben — dafs die mittlere specifische Wärme des Graphits oberhalb 1000° nach der Formel $C_0^t = 0{,}355 + 0{,}00006\,t$ wächst. Als Siedepunkt des Kohlenstoffes ergiebt sich hieraus die Temperatur von 3600°, da 1 g Graphit bei der Abkühlung von seiner Siedetemperatur bis zum Nullpunkte 2500 cal. abgiebt.

---

[1]) Ber. d. math.-phys. Classe d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig, 2. Juli 1894, 173—184. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 525—528, 1895. — [3]) Ibid. 18, 180—182. — [4]) Compt. rend. 120, 868—869, 1895.

Systematik.

Eine neue Anordnung der Elemente versuchte Carey M. Lea[1]) auf Grund der „Farbverhältnisse der Atome, Ionen und Molekeln“. Der Verfasser vertritt die Ansicht, dafs Umwandlungen in dem chemischen Zustande der salzartigen Stoffe die Farbe unverändert lassen. So ändert sich die Farbe concentrirter Kupfersulfatlösungen beim Verdünnen nicht mefsbar, während doch die Zahl der Kupferionen fast verdoppelt wird. Dieser Umstand wird als Beweis dafür angesehen, dafs der Uebergang in den Ionenzustand die Farbe nicht beeinflufst. (Man kann aber mit demselben Rechte umgekehrt aus der blauen Farbe des krystallwasserhaltigen Kupfervitriols schliefsen, dafs hier schon das Salz vollkommen in Ionen gespalten ist, indem die Cu- und die SO_4-Ionen im Krystall nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet sind — eine Möglichkeit, die schon Sohncke in Betracht gezogen hat. K.) Auch sei die blafsviolette Farbe des sublimirten Chromchlorids identisch mit der der Chromsalze. Die Thatsache aber, dafs Lösungen von Chromochlorid blau, solche von Chromoacetat aber roth seien, könne wohl keine Theorie erklären, denn welche Farbe solle man da dem Ion zuschreiben? (Zweifelsohne doch die blaue, indem das Chromochlorid als stark ionisirt die Farbe des Ions, das kaum ionisirte Acetat aber die Eigenfarbe zeigt. K.). Der Verfasser theilt nun die Elemente in solche ein, welche farbige Ionen bilden, und solche, deren Ionen farblos sind. Diejenigen Metalle, welche sowohl farbige wie auch farblose Ionen bilden, werden den farbigen zugerechnet.

Ordnet man nun die Elemente nach der Reihe der Atomgewichte, so findet sich die Fähigkeit, farbige Verbindungen zu geben, gruppenweise vertheilt. Die Elemente bis zum Atomgewichte 47 geben farblose Ionen, von 48 bis 63,4 folgen 8 farbige, von 64,9 bis 92,5 9 farblose, von 94 bis 107,7 6 farbige, dann noch einmal 9 farblose und 10 farbige.

Das vom Verfasser aufgestellte Farbgesetz lautet: „Kein Element, dessen Ionen für alle Valenzen farbig sind, kann zu derselben natürlichen Gruppe gehören wie ein Element, das nur farblose Ionen bildet.“

Auf dieses Farbgesetz gründet nun der Verfasser eine Neuordnung der Elemente im periodischen System. Einzig das Zirkonium fügt sich nicht der Eintheilung, indem es zu den farbige Ionen bildenden Elementen gehören müfste, jedoch ist kein derartiges bekannt. Der Autor vermuthet deshalb, dafs es wohl noch eine

[1]) Sill. Am. Journ. Sc. [3] 49, 357—374, 1895.

bisher unbekannte Oxydationsstufe des Elementes geben werde, die farbige Ionen bilde.

Eine Untersuchung „Ueber complexe Tartrate und gewisse alkalische Lösungen des Kupfers und Bleies“ hat L. Kahlenberg[1]) angestellt. Wenn man Bleioxyd mit Kaliumtartratlösung digerirt, so löst sich das Bleioxyd unter Freiwerden von Kaliumhydroxyd auf. Die naheliegende Vermuthung, dafs hierbei eine complexe Verbindung entstehe, wurde durch die Messung der elektromotorischen Kraft der Lösung gegen Bleiacetat und Bleielektroden bestätigt. Unter Zuhülfenahme des Gefrierpunktes der Lösung liefs es sich wahrscheinlich machen, dafs in ihr das Salz $K_2(C_4H_3O_6Pb)_2$ enthalten sei, dessen zweiwerthiges, negatives Ion vielleicht nach der Formel

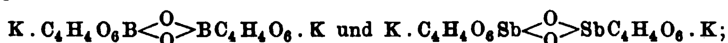
$$'CO_2—CH(OH)—CH(OH)—CO_2—Pb—\dot{O}—Pb—CO_2—CH(OH)—CH(OH)—CO_2'$$

constituirt ist.

Ganz analog ist die Formel des Salzes der Fehling'schen Lösung $K_2(C_4H_3O_6Cu)_2$; auch hier enthält die Lösung keine Kupferionen, vielmehr ist das Kupfer Bestandtheil complexer Ionen. Wenn man zu den Salzen Kalilauge hinzugiebt, so wird dieselbe theilweise durch die Hydroxylgruppen der complexen Ionen neutralisirt, so dafs ein grofser Theil der mit Kalilauge eingeführten Hydroxylionen verschwindet, was sich aus dem Verhalten der Lösung gegen Superoxydelektroden mit Sicherheit nachweisen läfst.

Löst man in den rechtsdrehenden Alkalitartraten wachsende Mengen Bleioxyd auf, so wird die Drehung allmählich kleiner und geht schliefslich in Linksdrehung über. Das complexe Plumbotartration dürfte hiernach linksdrehend sein.

Für das Kaliumboryltartrat und für das Kaliumantimonyltartrat ergaben sich die Formeln



$$K . C_4H_4O_6B<^{O}_{O}>BC_4H_4O_6 . K \text{ und } K . C_4H_4O_6Sb<^{O}_{O}>SbC_4H_4O_6 . K;$$

in Lösung bilden sie neben Kaliumionen die entsprechenden verschiedenen, complexen, bor- resp. antimonhaltigen Ionen, welche für das Drehungsvermögen bestimmend sind. Das Drehungsvermögen bleibt deshalb auch in den verdünntesten, äquivalenten Lösungen beider Salze verschieden, während es gleich werden müfste — gleich dem aller Tartrate —, wenn auch das Bor und Antimon bei fortschreitender Verdünnung abgespalten würden.

Auch von anderen alkalischen Lösungen, in denen Kupferoxyd oder Bleioxyd durch organische Substanzen (Glykolsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Glycerinsäure, Weinsäure, Salicyl-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 577—619, 1895.

säure, Aethylenglykolsäure, Glycerin, Erythrit, Mannit, Rohrzucker, Biuret) in Lösung gehalten wird, mufs man auf Grund ihres elektromotorischen Verhaltens annehmen, dafs in ihnen kaum Blei- oder Kupferionen enthalten sind, dafs die Metalle vielmehr mit den organischen Substanzen zu complexen Verbindungen zusammengetreten sind. Zu demselben Schlufs führt bekanntlich auch das analytische Verhalten der fraglichen Lösungen.

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie.

An der Hand der van't Hoff'schen Gleichung, die auch mit Hülfe der Planck'schen Gleichgewichtsformel entwickelt werden konnte, berechnete M. Rudolphi[1]) aus den von Raupenstrauch und Sedlitzky gemachten Löslichkeitsbestimmungen die Lösungswärmen gewisser Silbersalze. Die erhaltenen Zahlen sind aber nicht direct die Lösungswärmen, weil noch die Ionisationswärmen mit in die Werthe eingegangen sind. Der Grad der Ionisation wurde aus der Leitfähigkeit der Silbersalze der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure in gesättigter Lösung zwischen 25 und 60° hergeleitet. Da hierfür auch die Kenntnifs der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung erforderlich war, so wurde das Silbernitrat bei denselben Temperaturen gemessen. Die hierbei für verschiedene Verdünnungen erhaltenen Werthe gaben bei Berechnung nach der Ostwald'schen Formel

$$\frac{\left(\frac{\lambda v}{\lambda \infty}\right)^2}{v\left(1-\frac{\lambda v}{\lambda \infty}\right)}.$$

keine Constante, wohl aber, wenn man $\sqrt{v}$ statt v einsetzte. Die Werthe der Constanten sind dann bei

25°: 1,03; 30°: 1,07; 40°: 1,115; 50°: 1,18 und 60°: 1,145.

Andere gute Leiter lassen Aehnliches beobachten; Chlorsäure, Ammoniumchlorid, Kaliumchlorat, Kaliumbromid, Cadmiumnitrat, Kaliumsulfat und Natriumchlorid geben constante Werthe, wenn man $\sqrt{v}$ für v einsetzt, wie aus den Messungen von Ostwald, Kohlrausch, Wershofen, Krannhals und Grotrian hervor-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 277—300, 1895.

geht. Bei Kaliumchlorid z. B. fällt die Constante zwischen 50,3 und 82,0° nur von 1,64 bis 1,59; beim Ferrocyankalium zwischen 18 und 99,4° von 0,161 auf 0,139. Aus diesen Daten lässt sich nun die Ionisationswärme der untersuchten Salze berechnen. Aus der wirklichen Lösungswärme *L* und der Ionisationswärme *Q* wurde dann die Lösungswärme *W* eines Moleküles nicht ionisirten Salzes abgeleitet, jedoch sind nach H. Jahn[1]) die für die wirklichen Lösungswärmen des undissociirten Stoffes angegebenen Zahlen in Folge Benutzung einer falschen Formel unrichtig. Es sind vielmehr bei 25° C. die Lösungswärmen für das Acetat —4,45 cal., für das Propionat —5,13 Cal., für das Butyrat —4,41 Cal. und für das Valerat —4,18 Cal. Auch J. J. van Laar[2]) machte auf das Versehen aufmerksam.

Photochemie.

V. B. Lesses[3]) untersuchte „Die Ursache des Leuchtens in den Flammen der Kohlenwasserstoffgase" und gelangte zu dem Resultate, dafs für das Leuchten die vorübergehende Acetylenbildung von grofser Bedeutung sei. In dem nicht leuchtenden Theil der Flamme sollen alle Kohlenwasserstoffe zunächst in Acetylen übergehen, das dann in den höheren Regionen der Flamme, wo die Temperatur über 1200° steigt, ohne sich zu polymerisiren, in freien Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt, wobei der hoch erhitzte, feste Kohlenstoff das Leuchten hervorruft. Wenn dieses der Fall ist, so sollte eine Flamme um so intensiver leuchten, je höher ihre Temperatur ist und je mehr festen Kohlenstoff sie enthält. Nun ist aber, wenn eine Flamme mit 5 Cubikfufs Gas pro Stunde gespeist wird, die Lichtstärke bei Acetylen 240 Kerzen, bei Aethylen 68,5 Kerzen und bei Leuchtgas nur 16,8 Kerzen. Die Temperatur im leuchtenden Theile der Flammen aber ist bei Acetylen 1400 bis 1500°, bei Aethylen 1350 bis 1850° und bei Leuchtgas 1650 bis 2100°. Obwohl also die Aethylenflamme heifser ist als die des Acetylens, und beide Gase im gleichen Volumen gleich viel Kohlenstoff enthalten, leuchtet die Acetylenflamme doch fast viermal stärker als die Aethylenflamme. (Auf den Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff des ursprünglichen Gases kommt es doch nicht an, sondern auf die Menge des in der Flamme in Freiheit gesetzten Kohlenstoffes!) Der Verfasser schliefst hieraus, dafs das Leuchten der Kohlenstofftheilchen nicht von der Erhitzung durch die umgebenden Gase herrühre, dafs vielmehr bei der Zersetzung des endothermen Acetylens die entbundenen Kohlenstoff-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 550—551. — [2]) Ibid. 17, 545—549. — [3]) Chem. News 71, 181—183, 190—192, 203—205, 1895.

theilchen durch die Zersetzungswärme weit stärker erhitzt werden, als es der Temperatur der Flamme entspricht. Dem entsprechend trat ein sehr intensives, weifses Licht auf, als Acetylen in einem Glasrohr durch Explosion von 0,1 mg Knallquecksilber zersetzt wurde. (Es liegt wohl näher, anzunehmen, dafs hier direct, ohne vorherige Umwandlung in Wärme, chemische Energie in strahlende übergeht. K.).

Die schon von anderen Forschern beobachteten „Lichterscheinungen während der Krystallisation“ sind von E. Bandrowski[1]) eingehender studirt worden. Die höchst unwahrscheinliche Angabe H. Rose's, dafs Lösungen des glasigen Arsentrioxyds in Salzsäure beim Krystallisiren leuchten sollten, Lösungen der krystallisirten Substanz aber nicht, fand der Forscher nicht bestätigt. Unter zweckmäfsig gewählten Versuchsbedingungen leuchten vielmehr die Lösungen aller Modificationen gleichmässig. Am schönsten erhält man das Phänomen, wenn man 15 g As_2O_3 in 150 ccm 10- bis 12procentiger Salzsäure löst. Wenn beim Abkühlen sich Krystalle abzuscheiden beginnen, treten Funken in der Flüssigkeit auf, die von scharfen, kurzen Geräuschen, ähnlich denen elektrischer Entladungen, begleitet sind. Schüttelt man die krystallisirende Lösung oder stellt sie in kaltes Wasser, so nehmen die Funken so zu, dafs es den Eindruck macht, als ob die Lösung unter Funkensprühen kochte. Aehnliche Erscheinungen erhält man, wenn sich aus gemeinsamen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat das Doppelsalz $2K_2SO_4 . Na_2SO_4$ abscheidet. Die reinen Salze für sich allein leuchten jedoch nicht. Auch Chlorkalium und Chlornatrium phosphoresciren, wenn sie aus ihren wässerigen Lösungen durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure oder durch Alkohol niedergeschlagen werden. Das Spectrum des phosphorescenzartigen Lichtes erwies sich als continuirlich.

A. Besson[2]) stellte Versuche „Ueber einige oxydirende Eigenschaften des ozonisirten und des von der Sonne bestrahlten Sauerstoffes“ an. Hiernach wirkt der Sauerstoff unter dem Einflusse des Sonnenlichtes bei vielen Oxydationsvorgängen gerade so, als wenn er Ozon enthielte. Er oxydirt C_2Cl_4 zu $CCl_3—COCl$ und $COCl_2$; PCl_3 zu $POCl_3$; aus den Jodiden des Phosphors macht er Jod frei u. s. w.

Die Einwirkung der infrarothen Strahlen auf das Schwefelsilber wurde von Rigollot[3]) studirt. Von zwei dünnen Schichten Schwefelsilber, die durch Elektrolyse hergestellt waren, wurde die eine beleuchtet, die andere nicht, während sie in eine Salzlösung eingetaucht waren. Noch weit im Infraroth

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 234—244. — [2]) Compt. rend. de l'Acad. des sc. 121, 125—128, 1895. — [3]) Ibid. 121, 164—166, 1895.

konnte eine Wirkung der Strahlen mit Hülfe des Galvanometers nachgewiesen werden. Im Sonnenspectrum z. B. konnten die Minima bei 0,96 μ, 1,04 μ und 1,16 μ erkannt werden. Im activsten Theile des infrarothen Spectrums zeigte das Elektrometer bei 1,4 mm Spaltweite 3 bis 4 Millivolt an. Unabhängig von der Lösung ist die bestrahlte Platte immer negativ.

Elektrochemie.

Aus Messungen, welche von E. Schröder angestellt wurden, ermittelte H. Jahn[1]) die Abhängigkeit des Dissociationszustandes einiger Säuren der Fettreihe von der Temperatur. Für je sieben verschiedene Temperaturen zwischen 10 und 56° wurden für Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure und Ameisensäure die molekularen Leitfähigkeiten ermittelt, und zwar für die Verdünnungen 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$, $^1/_{32}$, $^1/_{64}$ und $^1/_{128}$. Um den Endwerth für unendlich grofse Verdünnung zu erhalten, wurde auch $^1/_{100}$ Salzsäure, $^1/_{200}$ Chlornatrium und die Natriumsalze der genannten Säuren bei der Verdünnung $^1/_{200}$ und bei wechselnden Temperaturen gemessen. Ameisensäure lieferte keine brauchbaren Resultate, wahrscheinlich wegen der Zersetzung der Säure an den platinirten Elektroden. Für die anderen Säuren erwiesen sich die Ostwald'schen Dissociationsconstanten unabhängig von der Temperatur, nur Valeriansäure zeigt eine unverkennbare Abnahme mit steigender Temperatur; die Werthe von 100 k sind:

	10°	20°	30°	40°	Mittel
Essigsäure	0,00179	0,00185	0,00187	0,00187	0,00185
Propionsäure	0,00138	0,00142	0,00143	0,00141	0,00141
Buttersäure	0,00166	0,00169	0,00168	0,00162	0,00166
Isobuttersäure	0,00159	0,00162	0,00161	0,00156	0,00160
Valeriansäure	0,00184	0,00177	0,00167	0,00155	—

Der Dissociationsgrad ist also von der Temperatur unabhängig und die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist so gut wie ausschliefslich darauf zurückzuführen, dafs bei höherer Temperatur die den Ionen entgegenstehenden Bewegungshindernisse kleiner sind. Aus den Versuchsergebnissen wurden auch die Dissociationswärmen der Säuren berechnet. Dieselben sind durch alle Verdünnungen negativ, und, wie zu erwarten war, sehr klein. Sie stimmen der Gröfsenordnung nach mit den von Arrhenius berechneten überein.

Wenn man das Volumen der Lösung eines Elektrolyten durch äufseren Druck verkleinert, so wird hierdurch die Anzahl der

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 72—90.

Ionen in der Volumeneinheit augenscheinlich gröfser, es wird sich aber auch die Viscosität der Lösung und damit die Ionenreibung ändern, und schliefslich kann auch der Ionisationsgrad des Elektrolyten durch den Druck geändert werden. Alle drei Factoren werden zusammen die Leitfähigkeit der Lösung beeinflussen. G. Tammann[1]) ist nun diesen Verhältnissen in einer Arbeit „Ueber den Einflufs des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen“ näher getreten. Schon vor einigen Jahren ausgeführte Versuche Cohen's haben für Chlornatriumlösungen den Zusammenhang zwischen Druck und Viscosität ergeben. Versuche des Verfassers selbst haben gezeigt, dafs die Ionisation schwacher und mittelstarker Säuren mit dem Drucke erheblich steigt, während der Druck auf den Ionisationsgrad starker Säuren kaum von Einflufs ist, Versuche von Röntgen und Fanjung aber haben schliefslich den Gesammteinflufs der Compression auf das Leitvermögen kennen gelehrt. Der Verfasser vertritt nun bekanntlich eine Auffassung, aus welcher sich die Folgerung ziehen läfst, dafs für eine Lösung gleichen Incrementen des äufseren Druckes gleiche Incremente des Leitvermögens entsprechen. Diese Folgerung steht im Einklange mit den beobachteten Thatsachen.

Eine Methode zur Bestimmung grofser elektrolytischer Widerstände ist im Nernst'schen Laboratorium von Margaret E. Maltby[2]) ausgearbeitet worden. Nach der Kohlrausch'schen Methode lassen sich Widerstände bis zu 10^6 Ohm noch ohne Schwierigkeit messen, wenn man nach Chaperon gewickelte Widerstände benutzt und neben den Vergleichswiderstand einen Condensator von verstellbarer Capacität schaltet. Aber auch dieses Verfahren erscheint noch im Princip verbesserungsfähig, denn die beste Lösung des Problems, sehr grofse Widerstände zu bestimmen, würde verlangen 1. Weglassung der Elektroden, um die Polarisation völlig zu vermeiden; 2. constante Vergleichswiderstände von sehr kleiner elektrolytischer Capacität und ohne merkliche Selbstinduction; 3. die Wheatstone'sche Brückenanordnung derselben, so dafs die Veränderlichkeit eines Mefsinstrumentes nicht in Betracht kommt.

Das Princip und ein Theil des Apparates für die von der Verfasserin benutzte Methode ist bereits in Nernst's Arbeit über die „Bestimmung von Dielektricitätsconstanten“ [3]) beschrieben. Es beruht auf einer Widerstandsbestimmung durch Substitution in einem Zweige der Wheatstone'schen Brückenanordnung, welche gebildet wird aus vier elektrolytischen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 725—736. — [2]) Ibid. 18, 133—158. — [3]) Ibid. 14, 622—663.

Widerständen. Die von elektrostatischer Einwirkung herrührende Störung wird eliminirt durch Compensation mittelst zweier Condensatoren von variirbarer Capacität.

Die erforderlichen Theile des Apparates sind:

1. Ein Inductionsapparat mit Stromquelle; 2. Verzweigungs- und Meſswiderstände (Elektrolyte); 3. zwei variirbare Condensatoren; 4. Widerstandsgefäſs für den zu untersuchenden Elektrolyten; 5. Telephon (oder Elektrometer).

Das Inductorium ist zweckmäſsig ein solches mit Saitenunterbrecher, das rasche (500 bis 1500 pro Secunde), aber unregelmäſsige Schwingungen hervorbringt. Der Elektrolyt der vier Brückenwiderstände ist eine $^2/_3$-Normal-Mannit-Borsäurelösung mit etwas Chlorkalium (121,1 g $C_6H_{14}O_6$, 41,2 g $B(OH)_3$ und 0,06 g KCl im Liter). Dieser Elektrolyt hat den Temperaturcoëfficienten 0. Die Verzweigungs- und Meſswiderstände sind einfach aus Glasröhren hergestellt, die Elektroden darin aus Platin und nur wenige Millimeter groſs. Wegen der Einzelheiten muſs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Da der zu messende Widerstand sowohl neben wie auch hinter den Meſswiderstand geschaltet werden kann, so gestattet die Methode, in dem einen Zweige Widerstände von 10 Ohm bis 30 Millionen Ohm zu messen, ohne daſs die drei anderen Widerstände geändert werden. Der ausschlaggebende Vortheil dieser Art von Widerständen ist der, daſs sie keine Selbstinduction und eine nur minimale Capacität besitzen.

Um ein sauberes Minimum, ein scharfes Schweigen des Telephons zu erreichen, werden in den Nebenschluſs mit zwei entsprechenden Widerständen der Brücke zwei kleine, variirbare Condensatoren geschaltet.

Das Meſsgefäſs mit sehr kleinen Elektroden von nur 4 mm Durchmesser ist so construirt, daſs zur ersten Füllung schon $2^1/_2$ ccm genügen und daſs in ihm direct eine hundertfältige Verdünnung vorgenommen werden kann, ohne daſs sich seine Widerstandscapacität ändert. Es ist mit Thermometer versehen, da es in der Regel nicht im Thermostaten benutzt werden soll.

Prüfung der Methode durch Bestimmung der Leitfähigkeit sehr verschiedener Elektrolyte ergaben sehr befriedigende Resultate, trotzdem die Leitfähigkeit sich in sehr weiten Grenzen bewegte, nämlich von der des destillirten Wassers bis zu der der $^1/_{10}$-n-Chlorkaliumlösung.

Da die Methode die Anwendung sehr kleiner Elektroden gestattet, die man schon in enge Röhren einführen kann, so konnten auch die Leitfähigkeiten verschiedener Substanzen beim Durchgange durch die kritische Temperatur bestimmt werden. Als eine 0,9-n-Lösung von Chlorwasserstoff in Aether erhitzt wurde, stieg der Widerstand regelmäſsig mit der Temperatur, und auch,

als bei etwa 197° die kritische Erscheinung eintrat, blieb die Leitfähigkeit in regelmäfsigem Anschlufs bestehen; sie betrug jetzt etwa noch $1/38$ von der bei Zimmertemperatur. Interessant ist, dafs mit der Abnahme der Leitfähigkeit eine Abnahme der Dielektricitätsconstante des Aethers Hand in Hand geht, was mit der Nernst'schen Ansicht über den Zusammenhang zwischen Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels und Dissociationsgrad der gelösten Substanz in bester Uebereinstimmung ist.

An Stelle des Telephons kann bei der Methode auch das Hankel'sche Elektrometer benutzt werden, jedoch wendet man dann zweckmäfsig an Stelle des Goldblattes einen versilberten Quarzfaden an.

In einer „Notiz über den Dissociationsgrad einiger Elektrolyte bei Null Grad" zeigt R. W. Wood [1]), dafs für Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure der Ionisationsgrad bei 0° und bei 25° nahezu derselbe ist. Der Ionisationsgrad scheint also allgemein ziemlich unabhängig von der Temperatur zu sein.

In einer Arbeit „Bestimmung einiger Leitfähigkeiten" theilt A. E. Baur [2]) die von ihm erhaltenen Resultate über die Ionengeschwindigkeit von Rubidium und Cäsium mit. Er fand bei 25° für

$$KClO_4 \quad \mu_{1024} = 129,9$$
$$RbClO_4 \quad \mu_{1024} = 134,9$$
$$CsClO_4 \quad \mu_{1024} = 137,5$$

Setzt man nach Bredig $\mu_\infty = \mu_{1024} + 3$ und $K = 70,6$, so erhält man für

$$ClO_4 = 62,3; \; Rb = 75,6 \text{ und für } Cs = 78,2.$$

Bredig giebt für Rubidium die Zahl 73,5 und für Cäsium die Zahl 73,6 an.

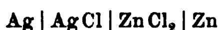
Zeichnet man die Leitfähigkeitscurven von Säuren innerhalb der Verdünnungen von $v = 2$ bis $v = 1024$, indem man nach Ostwald's Vorgang die Leitfähigkeit als Abscissen und die Potenzen von 2 als Ordinaten nimmt, so erhält man für die starken Säuren gegen die x-Axe convexe Curven, für die schwachen Säuren concave Curven, während die Curven einiger mittelstarker Säuren (Trichlormilchsäure und Dibromgallussäure) anfangs concav, weiterhin aber convex sind, also einen Wendepunkt besitzen. Manche Säuren, die einen Uebergang bilden, wie Monochloressigsäure, Oxaminsäure etc. sind durch Curven charakterisirt, die nahezu gerade Linien sind. In einer „Einige Betrachtungen über elektrische Leitfähigkeitscurven" betitelten Arbeit

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 521—523. — [2]) Ibid. **18**, 183—184.

macht nun Fr. Swarts[1]) die Annahme, dafs den Curven sämmtlicher Säuren ein Wendepunkt zukommen müsse, und er sucht diesen Punkt da, wo er experimentell nicht ermittelt ist, durch Rechnung aus den Gleichungen der Curven abzuleiten. Er schlägt weiter vor, die Säuren nach der Lage des Wendepunktes ihrer Curve in starke und schwache zu trennen.

„Ueber die von der Batterie während der Zersetzung gelöster Elektrolyte zu leistende Arbeit, sowie über die an den Elektroden polarisirter Zersetzungszellen localisirten Wärmetönungen“ arbeitete H. Jahn[2]). Die erste Mittheilung betrifft den „Energieverlust der Batterie während der Elektrolyse“. Die älteren calorimetrischen Versuche Favre's über den Gegenstand geben zu einigen Bedenken Anlafs, deshalb entschlofs sich der Verfasser, von Neuem derartige Messungen unter Benutzung eines Bunsen'schen Eiscalorimeters auszuführen. Als Stromquellen wurden vier Warren de la Rue'sche Elemente


$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 \mid Zn$

benutzt, die sehr klein sein mufsten, um sie im Eiscalorimeter unterbringen zu können. Der Strom dieser Batterie verzweigte sich in zwei Kreise I und II. Der Kreis I enthielt ein Galvanometer und eine auf constanter Temperatur gehaltene Zersetzungszelle, der Kreis II enthielt ein zweites Galvanometer und einen sehr grofsen Widerstand von etwa 500000 S.-E.

Es wurden nun die Lösungen verschiedener Salze je eine Stunde lang elektrolysirt, und zwar wurden die Versuche immer bei 0° und bei 40°, einmal ohne und einmal mit Polarisation ausgeführt. Die Concentration der Säuren war 1 Mol. im Liter. Die folgende kleine Zusammenstellung giebt die Resultate der Versuche:

Elektrolyt	Temperatur	w_1 g-Calorien	w_2 g-Calorien	p Volt
Kupfersulfat	0°	14,93	79,86	1,756
	40°	13,20	70,61	1,522
Zinksulfat	0°	23,72	126,88	2,790
	40°	21,94	117,36	2,580
Cadmiumsulfat . . .	0°	20,78	111,15	2,444
	40°	19,71	105,43	2,318
Kupfernitrat	0°	15,20	81,31	1,788
	40°	13,62	72,85	1,602

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 118—124 und 505. — [2]) Ibid. 18, 399—425.

Es bedeutet w_1 die Mittelwerthe der sich aus den Versuchen ergebenden Wärmeverluste der Batterie; w_2 die der Abscheidung eines Millimols (Milligrammatomgewichtes) der Metalle entsprechenden Wärmeverluste; p die aus den Wärmeverlusten berechneten Werthe der Polarisation.

Die Temperaturcoëfficienten der Polarisation $dp:dT$ betragen:

für Kupfersulfat — 0,00508 Volt; für Cadmiumsulfat — 0,00315 Volt;
„ Zinksulfat — 0,00524 „ „ Kupfernitrat — 0,00465 „

Auch die in den Zersetzungszellen localisirten Wärmetönungen wurden untersucht. Die folgende Zusammenstellung zeigt einen Vergleich der nach dem Thomson'schen Satze berechneten mit den gefundenen Peltierwärmen:

	P berechnet	P gefunden
Kupfer | Kupfersulfat	± 9,38 Cal.	± 9,37 Cal.
Zink | Zinksulfat	± 9,47 „	± 9,34 „
Cadmium | Cadmiumsulfat	± 8,17 „	± 7,61 „

Die Annahme liegt nahe, dafs auch in einer polarisirten Zersetzungszelle die an der Kathode localisirte Wärmetönung nichts anderes sein kann, als die dem Contact des Metalles und des betreffenden Elektrolyten entsprechende Peltierwärme. Wird demnach von der gesammten in der Zersetzungszelle localisirten Wärmemenge die auf die Kathode bezügliche Peltierwärme abgezogen, so bleibt als Rest die an der Anode localisirte Wärmetönung:

Kupfersulfat	bei 0°:	23,90 + 9,38 = 33,28 Cal.
	„ 40°:	14,65 + 10,75 = 25,40 „
Zinksulfat	„ 0°:	20,79 + 9,47 = 30,26 „
	„ 40°:	11,27 + 10,86 = 22,13 „
Cadmiumsulfat . .	„ 0°:	24,61 + 8,17 = 32,78 „
	„ 40°:	15,55 + 9,37 = 24,92 „
Kupfernitrat . . .	„ 0°:	28,90 + 9,38 = 38,28 „
	„ 40°:	20,44 + 10,57 = 31,19 „
Bleinitrat	„ 0°:	35,04 + 2,19 = 37,23 „
	„ 40°:	26,67 + 2,51 = 29,18 „
Silbernitrat	„ 0°:	43,71 + 2,26 = 41,45 „
	„ 40°:	36,75 + 2,59 = 34,16 „

Auch zur Thermochemie der Ionen liefert die Arbeit werthvolle Beiträge. Aus den Beziehungen zwischen Peltierwärme, Potentialdifferenz und Ionisirungswärme berechnen sich für die letzteren die folgenden Werthe:

Metall	Peltierwärme	Potentialdifferenz	Ionisirungswärme
Kupfer	— 10,07 Cal.	— 0,585	— 16,47
Zink	— 10,17 „	+ 0,524	+ 33,95
Cadmium	— 8,77 „	+ 0,162	+ 16,12
Blei	— 2,43 „	— 0,079	— 1,16
Silber	+ 2,35 „	— 1,055	— 50,34

Die Ionisirungswärme der Metalle müfste nun gleich ihrer Auflösungswärme in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure sein, welche Forderung durch die Erfahrung bestätigt wird:

	Ionisirungswärme	Auflösungswärme
Zink	33,95	34,20
Cadmium	16,12	17,61

Bei fast allen Messungen von Potentialunterschieden zwischen Elektroden und Elektrolyten, besonders aber bei Messungen von Elektrodenpolarisationen bedarf man einer Hülfselektrode. Am zweckmäfsigsten bedient man sich nach Ostwald's Vorschlag einer solchen Hülfs- oder Normalelektrode aus Quecksilber, Quecksilberchlorür und n-Chlorkaliumlösung. Es wäre natürlich von grofsem Vortheile, wenn eine solche ganz allgemein angewendet würde. Hierfür ist nun aber vor allen Dingen nothwendig, die Constanten und sonstigen Eigenschaften einer solchen Elektrode gründlich zu kennen. G. W. Coggeshall [1]) führte deshalb in Ostwald's Laboratorium eine eingehende Untersuchung über die Constanz der Calomelelektrode aus. Es wurde das Potential einer solchen Elektrode unter den verschiedensten Bedingungen nach der Poggendorff'schen Nullmethode bestimmt. Bezüglich der Elektroden wurde die beste Form hinsichtlich der Constanz und Reproducirbarkeit ermittelt. Erschütterungen der Elektrode, ja ein blofses Umstellen auf dem Arbeitstische führen leicht Werthschwankungen herbei. Dieser Uebelstand liefs sich leicht dadurch beseitigen, dafs das Quecksilber in der Elektrode mit sorgfältig gereinigtem Quarzsande überschüttet wurde, dessen durchschnittliche Korngröfse etwa $1^1/_2$ mm betrug. Die Wirkung ist wohl darauf zurückzuführen, dafs der Sand Strömungen im Elektrolyten verhindert. Die Quecksilberoberfläche war nur $^1/_2$ bis 1 mm hoch mit Calomel bedeckt.

Das Resultat dieses Theiles der Untersuchung ist das folgende: Bei Anwendung wohl gereinigter Chemikalien und einer Vorkehrung gegen Erschütterungswirkungen (partielle Sandfüllung) sind ohne Mühe Normalquecksilbercalomelelektroden herstellbar, deren elektromotorische Kraft von dem Normalwerthe nicht mehr als 0,8 Millivolt abweicht, und dies mit aufserordentlicher Constanz. Derartige Elektroden erreichen ihre Constanz binnen 30 Stunden bis spätestens zwei Tagen nach der Zusammensetzung. Dies gilt für constante Temperatur. Nimmt man aber auf die Temperatur weiter keine Rücksicht, sondern arbeitet bei Zimmertemperatur, so können die Calomelelektroden nur auf 1 bis 2 Millivolt als constant gelten. Und weiter:

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 62—86.

Der Temperaturcoëfficient der elektromotorischen Kraft einer Normalelektrode für eine beliebige Temperatur zwischen 10° und 30° ist

$$+0{,}000675 - 0{,}000001\,(t - 15^\circ).$$

Ist ein Temperaturwechsel erfolgt, so erreichen die Elektroden ihren constanten Werth nach wenigen Stunden wieder. Als absoluter Werth der elektromotorischen Kraft wird einstweilen 0,560 Volt angenommen. Die Unsicherheit beläuft sich auf 1 oder höchstens 2 Millivolt. Die Elektrode mufs übrigens gegen den Einflufs des Lichtes geschützt werden, weil das Calomel bekanntlich nicht lichtfest ist.

H. Luggin[1]) hat eine Reihe von Versuchen über die capillar-elektrischen Erscheinungen angestellt. Wenn Quecksilber oder flüssige Amalgame als Kathode eines polarisirenden Stromes dienen, so nimmt die Capillaritätsconstante mit dem Polarisationswerthe zu, jedoch nicht dauernd, es tritt vielmehr nach Ueberschreitung eines Maximums wieder eine Abnahme der Constanten ein. Der Verfasser führte nun derartige Versuche aus, bei welchen nicht gelöste, sondern wasserfreie, geschmolzene Elektrolyte zur Anwendung gelangten, und unter diesen Bedingungen blieb dann der abfallende Zweig der Lippmann'schen Curve aus, woraus geschlossen wird, dafs derselbe durch den Wasserstoffgehalt des Elektrolyten bedingt sei. Es ist diese Thatsache nicht im Einklange mit der Helmholtz'schen Theorie der capillarelektrischen Erscheinungen. Für den Versuch wurde als Metall geschmolzenes Blei, als Elektrolyt ein leicht schmelzendes Gemisch von Lithium- und Kaliumbromid verwendet. Wurde die Polarisation des Metalles allmählich gesteigert, aufangend vom Potential des Bleies, so stieg die Capillarspannung fortwährend, jedoch nicht gleichmäfsig, sondern immer langsamer, und schliefslich wurde ein Maximum erreicht, das constant stehen blieb. Eine Rückwärtsbewegung trat nicht ein. Quecksilber unter geschmolzenem Zinkchlorid gab ganz dieselbe Erscheinung. Wenn Quecksilber als Elektrode und ein Gemenge von geschmolzenem Kalium- und Natriumnitrat als Elektrolyt verwendet wurde, konnte zwar eine Senkung der Curve nach dem Erreichen des Maximums beobachtet werden, jedoch ist der Versuch deshalb nicht einwandsfrei, weil unter den Versuchsbedingungen Nitrite entstanden sein dürften.

Die übrigen Versuche beziehen sich auf wässerige Lösungen, und zwar wurden zunächst für eine gröfsere Anzahl von gleich concentrirten Elektrolyten die Potentiale bestimmt, bei denen das Maximum der Capillaritätsconstante eintritt. Hierbei sind alle Potentiale auf die unveränderliche Elektrode Quecksilber unter

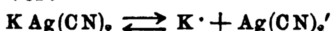
[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 677—707.

Quecksilbersulfat in Kaliumsulfatlösung bezogen. Schliefslich wurden die Veränderungen studirt, welche die Lippmann'schen Curven dann erleiden, wenn man im Capillarelektrometer statt des Quecksilbers die leicht flüssige Lippowitz'sche Legirung anwendet.

Die gewonnenen Resultate widersprechen nicht nur der Helmholtz'schen Doppelschichtentheorie, sondern sie scheinen auch mit den übrigen Hypothesen, welche bisher für die Verständlichmachung der Thatsachen aufgestellt worden sind, nicht in Uebereinstimmung zu sein.

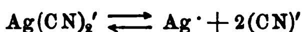
J. L. R. Morgan[1]) arbeitete über die Bestimmung von Cyanionen auf elektrometrischem Wege. Wenn man den Potentialunterschied zweier Silberelektroden bestimmt, deren eine in Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte, die andere aber in eine Kaliumsilbercyanidlösung taucht, so läfst sich für letztere mit Hülfe der Ostwald'schen Formel die Concentration der Silberionen berechnen. Die Zahl der Silberionen wird nun nach dem Massenwirkungsgesetze zurückgedrängt, wenn man weitere Cyanionen in die Kaliumsilbercyanidlösung bringt, das Verschwinden der Silberionen aber ist nachweisbar und mefsbar durch die Steigerung der elektromotorischen Kraft. Die Versuche haben nun gezeigt, dafs die Methode ein bequemes und empfindliches Mittel zur Bestimmung von Cyanionen bis zu einer Concentration von etwa 8 bis 9.10^{-5} normal bietet, dafs sie selbst bei Gegenwart von Verunreinigungen anwendbar ist, wenn diese das Gleichgewicht nicht stören und die Dissociation der Cyanionen nicht zurückdrängen.

Die Dissociationsconstante der Cyanwasserstoffsäure wurde zu $2,6.10^{-8}$ ermittelt, in genügender Uebereinstimmung mit dem von van Laar berechneten Werthe $3,1.10^{-8}$. Die Ionisation des Kaliumsilbercyanids stellte man sich bisher als nach folgendem Schema verlaufend vor:



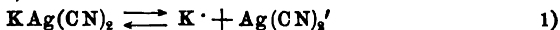
$$KAg(CN)_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + Ag(CN)_2'$$

als Hauptreaction, und



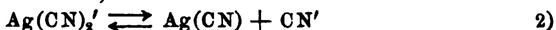
$$Ag(CN)_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2(CN)'$$

als Nebenreaction von ganz aufserordentlich kleinem Betrage. Es hat sich jedoch ergeben, dafs der Ionisationsvorgang zum Theil ganz anders verläuft, nämlich:



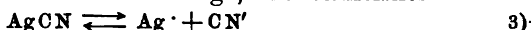
$$KAg(CN)_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + Ag(CN)_2' \quad 1)$$

als Hauptreaction wie oben; weiterhin



$$Ag(CN)_2' \rightleftarrows Ag(CN) + CN' \quad 2)$$

als Reaction von viel kleinerem Umfange, und schliefslich



$$AgCN \rightleftarrows Ag^{\cdot} + CN' \quad 3)$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 531—535.

als Reaction von unendlich kleinem Betrage. In einer $^1/_{20}$-n-Lösung ist die Ionisation nach Gleichung 1) beinahe vollständig, die Concentration der wesentlich nach 2) entstehenden Cyanionen ist $2{,}76 . 10^{-8}$, entsprechend einem Ionisationsgrade von 5 Proc., die Concentration der Silberionen, entstanden nach Gleichung 3), ist gar nur $3{,}65 . 10^{-11}$ fach normal. Nach der früheren Auffassung hätten auf jedes Ag· zwei (CN)' kommen müssen, thatsächlich aber ist das Verhältnifs nicht 1:2, sondern etwa $1:7{,}5 . 10^7$.

Weiter konnte gezeigt werden, dafs auch andere Salze von dem Typus des Kaliumsilbercyanids in gleicher Weise dissociirt sind, so z. B. das Kaliumnickelcyanür. Auch das Rhodanammonium besitzt sogar einen sehr geringen Procentsatz von Cyanionen, ebenso die Ferrocyanide, jedoch ist ihr Gehalt an Cyanionen noch kleiner als der des Kaliumsilbercyanides. Die Methode ist übrigens auch, wie leicht einzusehen, ein sehr einfaches und bequemes Mittel zur Löslichkeitsbestimmung, und zwar sind die Resultate um so genauer, je unlöslicher das zu untersuchende Salz ist. Es ergab sich z. B., dafs die Löslichkeit des Cyansilbers bei $17^1/_2{}^0$ gleich $3{,}17 . 10^{-7}$ ist (d. h. die gesättigte Lösung ist $3{,}17 . 10^{-7}$ fach normal). Dieser Werth liegt sehr nahe dem, welchen Goodwin für Bromsilber gefunden hat.

Eine neue, sehr interessante Elektrode ist in Ostwald's Laboratorium von O. F. Tower[1]) eingehend studirt worden. Die einzige brauchbare Elektrode, welche Hydroxylionen liefert, war bisher die von Grove aus Platin und Sauerstoff construirte. In einer „Studien über Superoxyd-Elektroden" betitelten Arbeit theilt nun der Verfasser mit, dafs es ihm mit überraschend gutem Erfolg gelungen ist, Mangansuperoxyd als Hydroxylionen ausgebende Elektrode zu verwenden. Diese Elektrode ist auch noch dadurch interessant, dafs sie auch zugleich Manganionen liefern kann, also eine Doppelnatur besitzt.

Zur Herstellung der Elektroden wird Platin zunächst gut platinirt und dann ausgeglüht. Auf so vorbereitetem Platin läfst sich nun das gewünschte Superoxyd elektrolytisch gut haftend niederschlagen. Die so hergestellten Elektroden wurden in bekannter Weise mit Quecksilber-Calomel-Normalelektroden verglichen. Fünf verschiedene, gleichzeitig hergestellte Bleisuperoxydelektroden stimmten zwar immer unter einander recht gut, indem sich nur Differenzen von einigen Millivolt ergaben, jedoch zeigten diese Elektroden bei längerem Stehen parallel verlaufende, bedeutende Aenderungen, die sich auch nach 25 Tagen noch bemerkbar machten. Als die Concentration des umspülenden Elektrolyten geändert wurde, zeigte es sich, dafs sich die Elektroden nur

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 17—50.

aufserordentlich langsam mit der Flüssigkeit ins Gleichgewicht setzten, wodurch sie sich als unbrauchbar erwiesen. Sehr brauchbar waren nun aber Mangansuperoxydelektroden, denn fünf derselben besafsen nicht nur unter sich gleiches Potential, sondern letzteres zeigte sich auch vom Alter der Elektroden so gut wie unabhängig, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher die Zahlen Volt bedeuten:

Mangansuperoxydelektroden in einer $^1/_2$-n-Schwefelsäure.
(Mit etwas Mangannitrat versetzt.)

Tag nach der Herstellung	Nummern der Elektroden				
	1	2	3	4	5
1. Tag	1,682	1,683	1,682	1,682	1,683
2. „	1,680	1,679	1,680	1,680	1,680
10. „	1,675	1,676	1,676	1,676	1,676
20. „	1,678	1,678	1,679	1,679	1,678

Zwei der Elektroden waren auch noch nach weiteren sechs Wochen in Bezug auf ihr Potential so gut wie unverändert. Auch mit Lösungen verschiedener Concentration gleichen sich die Elektroden sehr rasch aus, so dafs sich nach spätestens drei Minuten das Potential nicht mehr ändert. Die Spannung in Salpetersäure verschiedener Concentration ist die folgende:

Normalität der Salpetersäure							
$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{40}$	$^1/_{80}$	$^1/_{160}$	$^1/_{320}$	$^1/_{640}$	$^1/_{1280}$
1,552	1,512	1,480	1,444	1,411	1,378	1,347	1,317

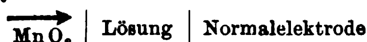
Elektroden aus Silbersuperoxyd und Thalliumsuperoxyd erwiesen sich als unbrauchbar.

Bezüglich der Mangansuperoxydelektroden nimmt nun der Verfasser an, dafs die Substanz derselben nach der Gleichung



$$MnO_2 = Mn^{\cdot\cdot} + 4\ HO'$$

in Lösung geht, so dafs für jedes Molekül Superoxyd die Elektricitätsmenge — $2\varepsilon_0$ durch die Kette in der Richtung



$\overrightarrow{MnO_2}$ | Lösung | Normalelektrode

wandert. Die theoretischen Folgerungen, welche sich aus dieser Annahme herleiten lassen, wurden durch Messungen auf das Beste bestätigt. Der Einfluss der Temperatur auf den Betrag des Potentials ist bei verschiedenen Elektrolyten sehr verschieden,

denn in Salpetersäure bleibt das Potential bis 50° ganz constant, fast ganz auch in Schwefelsäure, weniger schon in Phosphorsäure und den drei Chloressigsäuren, in Essigsäure, Ameisensäure und Weinsäure schliefslich geht das Potential beträchtlich zurück, und zwar nicht nur vorübergehend, denn auch nach dem Wiederabkühlen bleibt das Potential kleiner, als es anfangs war. Es kommt das daher, dafs die Elektroden durch die zuletzt genannten Säuren theilweise unter Reduction gelöst werden.

Die Superoxydelektrode wurde nun zunächst in bekannter Weise zur Bestimmung der Wasserstoffdissociation saurer Salze benutzt, und zwar stimmten die erhaltenen Resultate im Grofsen und Ganzen recht gut mit denen überein, welche Trevor[1]) aus der Zuckerinversion durch diese Salze ableitete. — Auch alkalischen Lösungen gegenüber erwies sich die Superoxydelektrode als brauchbar. Die Dissociation des Wassers konnte ebenfalls gemessen werden; sie ergab sich zu $4{,}4 . 10^{-8}$.

H. Jahn und O. Schönrock[2]) veröffentlichten „Beiträge zur Thermodynamik der galvanischen Polarisation". In der Ueberzeugung, dafs rein thermodynamische Betrachtungen zunächst stets weiter führen, als alle noch so sinnreich ausgedachten mechanischen Vorstellungen, haben die Autoren ihren Rechnungen nur die beiden Hauptsätze der Thermodynamik und die Annahme von der mehr oder weniger weit gehenden Spaltung der Elektrolyte in ihre Ionen zu Grunde gelegt. Namentlich haben sie alle Vorstellungen über Doppelschichten, Haftintensitäten und dergleichen sorgfältig zu vermeiden gesucht.

Handelt es sich nun zunächst um die Elektrolyse einer wässerigen Salzlösung zwischen Platinelektroden, so wird auch schon bei den geringsten Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden ein Strom zu Stande kommen, weil durch die Versuche von Warburg unzweifelhaft erwiesen ist, dafs die Elektroden Platinionen in die Lösung entsenden[3]). Bei der Elektrolyse mit sehr schwachen Potentialdifferenzen werden sich deshalb nur Platinionen an der Kathode ausscheiden, denen sich erst bei steigenden Werthen der polarisirenden Potentialdifferenz die Kationen des Elektrolyten beimengen werden. Bei der Elektrolyse des Salzes eines das Wasser nicht zersetzenden Metalles steigt die kathodische Polarisation bei steigender Potentialdifferenz mit der Concentration der in der Kathode enthaltenen Metallmoleküle, aber nur so lange, bis die Kathode mit einer molekularen Schicht des abgeschiedenen Metalles überzogen ist. Der so erreichte Grenzwerth mufs identisch sein mit der durch die Nernst'sche Theorie gegebenen Potential-

[1]) Vergl. dieses Jahrb. f. 1892, 28. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 45—71. — [3]) Vergl. H. Jahn, Grundrifs der Elektrochemie, S. 200 ff.

differenz zwischen diesem Metall und dem Elektrolyten, was ja auch durch die Versuche Le Blanc's erwiesen ist. Zu der kathodischen Polarisation kommt nun noch die anodische hinzu. Es läfst sich ableiten, dafs, so lange es sich um Schwermetallsalze starker Sauerstoffsäuren handelt, die anodische Polarisation von der Zusammensetzung des Anions unabhängig sein mufs. Wenn die kathodische Polarisation ihr Maximum erreicht hat, so mufs die weitere Zunahme der Gesammtpolarisation von der anodischen Polarisation herrühren, welche rasch ansteigt, bis die die Anode umspülende Flüssigkeit mit Sauerstoff gesättigt ist. Ein folgendes, langsameres Anwachsen ist dann noch durch die langsame Zunahme der Concentration des Sauerstoffs in der Anode selbst bedingt. Wenn die Flüssigkeit um die Anode mit Sauerstoff gesättigt ist, macht sich eine schnellere Steigerung der Stromintensität in der Zersetzungszelle bemerkbar, und diesen Punkt hat Le Blanc augenscheinlich bestimmt. Seine eigenen Versuche beweisen, dafs schon durch Potentialdifferenzen unter ein Millivolt so viel Silber aus der Silbernitratlösung auf der Kathode abgeschieden wird, dafs sich diese wie eine Silberelektrode verhält, und doch sollte nach Le Blanc unterhalb des „Minimum der Polarisation" von 0,70 Volt überhaupt kein Silber abgeschieden werden. Das Resultat Le Blanc's, dafs bei allen Sauerstoffsäuren, ob schwach, ob stark, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die Gasentwickelung bei der gleichen Potentialdifferenz beginnt, liefs sich auf Grund der thermodynamischen Theorie vorhersagen. Aus Versuchen, welche die Verfasser über die Elektrolyse der Schwefelsäure mit steigenden Potentialdifferenzen anstellten, ergab sich aus der Zunahme der Polarisation nach dem Beginn der Gasentwickelung, dafs die Zersetzungsproducte mit den Elektroden feste Lösungen bilden und dafs die Concentration dieser Lösungen angenähert der Potentialdifferenz direct proportional ist. Die Gesammtheit der von Le Blanc und den Verfassern beobachteten Erscheinungen hat sich so durch einfache thermodynamische Ueberlegungen erklären lassen. Aus den Werthen der Polarisation aber darf man jedenfalls nicht endgültig entscheiden wollen, ob die Wasserzersetzung bei der Elektrolyse der primäre oder aber ein secundärer Vorgang sei. M. Le Blanc[1]) weist dem gegenüber darauf hin, dafs er keineswegs die Auffassung vertreten habe, es dürfe unterhalb des Zersetzungspunktes überhaupt kein Silber an der Kathode abgeschieden werden, und er entwickelt im Anschlufs hieran noch einmal kurz seine bekannten Auffassungen von den Polarisationserscheinungen.

Bekanntlich vermag Wasserstoff, wenn er in Palladium oder

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 740—742.

Platin gelöst ist, gewisse Metalle schon bei gewöhnlichem Druck aus ihren Salzlösungen auszufällen. Zu diesen Metallen gehört auch das Silber. Die Annahme lag daher nahe, dafs sich der Wasserstoff Bromsilbergelatineplatten gegenüber als Entwickler verhalten werde. In einer Arbeit „Die Wirkung des Wasserstoffs auf Bromsilbergelatineplatten“ theilt nun E. Cohen [1]) diesbezügliche Versuche mit. Die Platten wurden im Dunkeln in $^1/_{10}$-n-Natronlauge getaucht und dann reiner Wasserstoff eingeleitet. Unter diesen Bedingungen erfolgt keine Reduction. Werden aber auch nur Spuren von Platinchlorid zugegeben, so findet die Reduction sehr leicht statt, indem zunächst Platin abgeschieden wird, das den Wasserstoff durch Auflösen activirt.

Chemische Mechanik.

Raoul Pictet [2]) machte weitere Mittheilungen über chemische Reactionen bei sehr tiefen Temperaturen, und zwar beziehen sich die dieses Mal veröffentlichten interessanten Versuche auf Reactionen zwischen Gasen. So vermögen sich z. B. Stickstoffoxyd und Sauerstoff bei — 120° nicht mehr zu vereinigen, ja, eine Mischung von Chlor und Wasserstoff wird sogar schon bei — 25° nicht mehr durch intensives Magnesiumlicht zur Explosion gebracht. Schwefeldioxyd und Chlor haben bei — 60° ihre bleichende Wirkung vollkommen verloren.

A. A. Noyes und W. J. Hall [3]) untersuchten die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins durch Säuren, und zwar durch Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Malonsäure bei 95°. Der Verlauf der Reaction



$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$$

war der einer Reaction erster Ordnung, gerade so wie die Zuckerinversion, und zwar erwies sich die relative Wirksamkeit der verglichenen Säuren für beide Vorgänge gleich, wie das auch zu erwarten war. Die Wirksamkeit der Salzsäure steigt etwas schneller als die Concentration, obwohl doch die Concentration der Ionen langsamer zunimmt als die Gesammtconcentration.

N. Menschutkin [4]) untersuchte die Bildungsgeschwindigkeit der Amine und der Alkylammoniumsalze, indem er bei 100° in zugeschmolzenen Röhrchen immer je 2 Mol. Ammoniak resp. Amin auf je 1 Mol. Alkylbromid einwirken liefs, und zwar gelöst in dem 15fachen Volumen Benzol. Nach gemessenen Zeiten wurden die Röhrchen unter Wasser zertrümmert und der Stand

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 450—452. — 2) Chem.-Ztg. 19, 425—426. — 3) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 240—244. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1398—1407, 1895.

der Reaction durch Titration des entstandenen bromwasserstoffsauren Salzes mit Silberlösung ermittelt. Da die Reaction bimolekular ist, mufs ihr Verlauf der bekannten Gleichung

$$dx : dt = (A - x) . (B - x) . c$$

genügen. Weil nun $A = 2B$ in unserem Falle ist, so folgt

$$c = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} . \frac{1}{t}$$

Vergleicht man die mit Hülfe dieser Gleichung aus den experimentellen Daten berechneten Constanten mit einander, so ergiebt sich, dafs dieselben innerhalb sehr weiter Grenzen veränderlich sind, nämlich von $0{,}5 . 10^{-6}$ bis $59954 . 10^{-6}$, ordnet man aber die Amine nach der Geschwindigkeit ihrer Constanten, so bleibt die Reihenfolge bei den verschiedenen Halogenalkylen dieselbe. Auf eine Anzahl weiterer Gesetzmäfsigkeiten, welche sich aus den Versuchen ergeben haben, kann hier nicht weiter eingegangen werden; es mag hier nur noch hervorgehoben werden, dafs die Fähigkeit des Stickstoffs, in den fünfwerthigen Zustand überzugehen, im engen Zusammenhange mit der Natur der mit ihm verbundenen Elemente oder Atomketten steht, so dafs man es durch geeignete Combination derselben in der Hand hat, die Fähigkeit, fünfatomige Verbindungen zu erzeugen, herbeizuführen oder zu vernichten.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliumhypojodids ist von A. Schwicker[1]) untersucht worden. Da sich die Substanz gemäfs der Gleichung



$$3KJO = KJO_3 + 2KJ$$

in Kaliumjodat und Jodkalium umsetzt, so mufste der Vorgang als ein solcher dritter Ordnung aufgefafst werden, für den dann die Beziehung

$$2A^2 k = \frac{1}{t} \frac{x(2A - x)}{(A - x)^2}$$

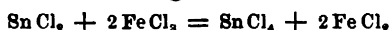
gegolten hätte. Ist überschüssige Kalilauge zugegen, so verläuft die Umsetzung sehr rasch, und zwar charakterisirt sie sich nach Ansicht des Verfassers in diesem Falle als eine Reaction zweiter Ordnung, indem innerhalb der einzelnen Versuchsreihen nicht der obige, sondern der folgende Ausdruck Constanz zeigt:

$$Ak = \frac{1}{t} . \frac{x}{A - x} .$$

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 303—314.

Jedoch ist der Einflufs der Concentration sowie des Ueberschusses an Kalilauge ausserordentlich grofs, so dafs sich für die verschiedenen Versuchsreihen die Constante k von 0,0245 bis 9,731 ändert. — Arbeitet man mit neutralen Lösungen, so wird die Reactionsgeschwindigkeit sehr klein und der Ausdruck für k verliert die Constanz; wendet man jedoch überschüssiges Jod an, so liefert die obenstehende Gleichung für einen Vorgang dritter Ordnung constante Werthe.

Die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid wurde von A. A. Noyes[1]) untersucht. Der nach der Gleichung



$$SnCl_2 + 2\,FeCl_3 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2$$

stattfindende Vorgang erlitt in neutraler Lösung gewisse Störungen, im Grofsen und Ganzen jedoch bot er das Bild einer Reaction dritter Ordnung, wie eine solche bisher noch nicht beobachtet worden war. Die unter der Voraussetzung eines Vorganges dritter Ordnung berechneten Constanten zeigten sich in den meisten Versuchsreihen nur wenig veränderlich, die Abweichungen unter einander aber sind weit geringer, als wenn man die Constanten für eine Reaction zweiter Ordnung berechnet. Ein Ueberschufs von Eisenchlorid wirkt viel mehr beschleunigend, als ein solcher von Zinnchlorür. Auch dieser Umstand deutet nach dem Verfasser auf den dritten Grad hin. — Zusatz von Salzsäure ändert den Reactionsverlauf in einen solchen zweiter Ordnung um, jedoch ist der Uebergang kein vollständiger. Dies erklärt das Ergebnifs von Kahlenberg[2]).

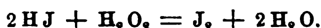
In einer „Beitrag zur Kenntnifs der Gesetze der Geschwindigkeit von polymolekularen Reactionen" betitelten Arbeit untersuchte A. A. Noyes[3]) die Frage, ob die Ordnung einer polymolekularen Reaction von der Zahl der mit einander reagirenden Moleküle oder aber von der Zahl der reagirenden Substanzen abhängt. Es giebt nun zwei verschiedene Methoden, die Ordnung einer Reaction festzustellen. Nach der ersten untersucht man, ob die berechneten Constanten der verschiedenen Ordnungen im Verlaufe der fortschreitenden Reaction innerhalb der einzelnen Versuchsreihen constant sind, nach der anderen arbeitet man mehrere Versuchsreihen mit mehreren Anfangsconcentrationen durch und vergleicht die jedesmal auf eine bestimmte Stufe der Reaction bezogenen Constanten der verschiedenen Ordnungen bei den unabhängigen Versuchsreihen. Der Verfasser hält nur die zweite Methode für zuverlässig, weil

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 546—561, 1895. — [2]) Dieses Jahrbuch 1894, 41. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 118—132.

hierbei die Störungen durch den Einflufs der Reactionsproducte auf die Geschwindigkeit der Reaction fortfallen.

Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd setzen sich um nach der Gleichung



$$2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O.$$

Da hier drei Moleküle mit einander reagiren, die zwei verschiedenen Substanzen angehören, so könnte es sich um eine Reaction zweiter oder dritter Ordnung handeln. Berechnet man die Versuche von Magnanini nach der ersten Methode, so erhält man nahe constante Zahlen, wenn man annimmt, dafs es sich um eine Reaction dritter Ordnung handelt. Benutzt man aber die zweite Methode, so findet man, dafs nur die Constanten zweiter Ordnung vom Wechsel der Concentration unabhängig sind. Hiernach wäre also die Reaction zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd eine solche zweiter Ordnung. Die Berechnung der Versuche Scott's führt zu dem nämlichen Ergebnifs.

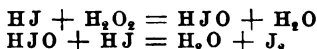
Auch die Reaction zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure



$$6HJ + HBrO_3 = HBr + 3H_2O + 3J_2$$

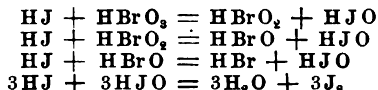
erweist sich so als eine zweiter Ordnung, wie aus Versuchen hervorgeht, die ebenfalls von Magnanini und Scott ausgeführt worden sind.

Zerlegt man die besprochenen Reactionen in die Einzelvorgänge



$$HJ + H_2O_2 = HJO + H_2O$$
$$HJO + HJ = H_2O + J_2$$

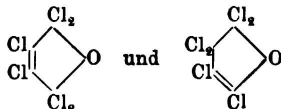
und



$$HJ + HBrO_3 = HBrO_2 + HJO$$
$$HJ + HBrO_2 = HBrO + HJO$$
$$HJ + HBrO = HBr + HJO$$
$$3HJ + 3HJO = 3H_2O + 3J_2$$

und nimmt an, dafs nur die jedesmal zuerst geschriebenen Vorgänge mefsbarer Zeiten bedürfen, während die folgenden Vorgänge momentan verlaufen, so erscheinen die Reactionen in der That bimolekular, also als solche zweiter Ordnung.

Für den Verlauf einer umkehrbaren Reaction erster Ordnung war bisher noch kein Beispiel bekannt. Diese Lücke hat F. W. Küster[1]) durch die eingehende Untersuchung der wechselweisen Umwandlung der beiden Hexachlorketo-R-pentene ausgefüllt. Den Pentenen kommen die Constitutionsformeln



[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 161—179, 1895.

zu. Beide wandeln sich durch Erhitzen bis zu einem bestimmten Gleichgewicht glatt in einander um. Sie können leicht neben einander bestimmt werden, weil das eine von ihnen mit Anilin in alkoholischer Lösung quantitativ in ein fast unlösliches Anilid übergeht, während das andere unverändert in Lösung bleibt.

Die Umwandlung der einen, bei 28° schmelzenden Substanz (die andere schmilzt erst bei 92°) wurde dadurch herbeigeführt, dafs dieselbe in Mengen von je 1 g in kleine Röhrchen eingeschmolzen in den Dampf siedenden Nitrobenzols ($210^1/_2{}^0$) eingehangen und nach bestimmten Zeiten analysirt wurde. Ist t die Zeit, c die Geschwindigkeit der Reaction in dem einen, c' die im anderen Sinne und x der Bruchtheil der umgesetzten Substanz, so mufs nach den Forderungen der Theorie der Ausdruck

$$\frac{1}{t} \cdot log \frac{1}{1 - \left(1 + \frac{c'}{c}\right) x}$$

constant sein. Die Versuchsergebnisse waren hiermit im Einklang. Das x des Gleichgewichtes, gewöhnlich mit ξ bezeichnet, ergab sich zu 0,386. Bei nur wenig höherer Temperatur, bei $237^3/_4{}^0$, wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit verzehnfacht gefunden, ξ aber war fast unverändert geblieben, indem es auf 0,393 gestiegen war. Bei 300,5° war die Umwandlungsgeschwindigkeit so grofs geworden, dafs sie sich nicht mehr mit Sicherheit bestimmen liefs, das Gleichgewicht wurde mit $\xi = 0{,}46$ erreicht.

Das für gewöhnlich bei 28° schmelzende Hexachlorketo-R-penten kommt, wie gelegentlich dieser Untersuchung beobachtet wurde, auch noch in einer anderen Modification vom Schmelzpunkt 8° vor. Es ist also ein neues Beispiel für physikalische Isomerie. Die Schmelzen beider Formen sind direct identisch, woraus hervorgeht, dafs die physikalische Isomerie an den krystallisirten Zustand gebunden ist. Für die Annahme, dafs die Krystallmoleküle der verschiedenen Formen einer physikalisch isomeren Substanz verschieden seien, liegen gar keine Anhaltspunkte vor, die einfachere Annahme ist deshalb jedenfalls vorzuziehen, dafs die Verschiedenheit der krystallisirten Formen nur auf verschiedene Anordnung identischer Moleküle zurückzuführen ist.

Eine interessante Untersuchung über die Explosion endothermischer Gase wurde von L. Maquenne[1]) ausgeführt. Er ermittelte die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosionswelle in endothermen Gasen fortpflanzt, wenn durch

[1]) C. R. de l'Acad. des sciences 121, II, 424—427.

Knallquecksilber die Explosion eingeleitet wird. Ein Liter Stickoxydul wurde schon durch 0,1 g Knallquecksilber vollständig zersetzt, aber 0,2 g des letzteren konnten in einem Liter Acetylen nur eine geringe Reaction hervorrufen. In einem Bleirohr von 10 m Länge liefs sich die Entfernung messen, bis zu welcher sich bei Anwendung verschiedener Mengen Knallquecksilber die Zersetzung des Acetylens fortpflanzte. Bei 1 g Zündsatz war diese Entfernung 5 m, bei 1,5 g fast 10 m, also jedenfalls viel weiter, als sich die unmittelbare Wirkung des Knallquecksilbers selbst erstreckt.

Chemische Verwandtschaft.

Eine „Bestimmung der Affinität von Säuren auf colorimetrischem Wege mit Hülfe von Kaliumbichromat“ versuchten J. H. Kastle und B. C. Keiser[1]), indem sie zur wässerigen Lösung des Alkalisalzes der zu untersuchenden Säure Kaliumbichromat setzten. Ist die fragliche Säure nicht zu stark, so erfolgt Farbänderung, indem z. B. für Natriumacetat die Reaction nach dem folgenden Schema verläuft:



$$2NaCH_3CO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + 2HCH_3CO_2.$$

Die rothe Farbe des Bichromates geht dabei mehr oder weniger in die gelbe des Chromates über. Die Messung wird so ausgeführt, dafs man zu der ursprünglichen Bichromatlösung so lange titrirte Natronlauge giebt, bis beide Flüssigkeiten dieselbe Nuance zeigen. Die untersuchten Säuren stellten sich so nach steigender Affinität in die Reihenfolge

> Buttersäure, Essigsäure, Crotonsäure, Benzoësäure, Ameisensäure und Bromessigsäure.

Die Ostwald'schen Affinitätsconstanten dieser Säuren sind: 0,001 49, 0,001 80, 0,002 04, 0,006 0, 0,021 4 und 0,138. Die ermittelte Reihenfolge ist also die richtige.

Für starke Säuren erwies sich die Methode nicht anwendbar.

M. Rudolphi[2]) untersuchte die Gültigkeit der Ostwald'schen Formel zur Berechnung der Affinitätscoëfficienten. Wie bekannt, läfst die Ostwald'sche Formel bei vielen anorganischen Säuren und Salzen im Stich. Der Verfasser hat nun gefunden, dafs für sehr viele anorganische Säuren und Salze, unter denen sich auch die weitgehendst ionisirten, wie Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium, finden, der Ausdruck

---

[1]) Am. Chem. J. 17, 443—449, 1895. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 385—426.

$$\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 : \sqrt{v}\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) = k$$

für k einen auch für die verschiedensten Verdünnungen nahezu constanten Werth liefert.

Für wechselnde Temperatur schwanken die Werthe von k in manchen Fällen unregelmäfsig um den Mittelwerth, in anderen nehmen sie mit steigender Temperatur regelmäfsig ab. — J. H. van 't Hoff[1]) bemerkt hierzu, dafs der Ausdruck

$$\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^{3/2} : \sqrt{v}\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) = k$$

eine noch bessere Constanz ergebe. Nun ist $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot \frac{1}{v}$ die Concentration der Ionen C_i; $\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) \cdot \frac{1}{v}$ die Concentration des nicht ionisirten Antheiles des Salzes C_s; es ist also auch

$$\frac{C_i^{\,3}}{C_s^{\,2}} = k^2).$$

Eine physikalische Deutung dieses Ausdruckes läfst sich einstweilen noch nicht geben. Eine noch etwas andere Gestalt gab F. Kohlrausch[3]) der Formel. Für $\frac{C_i^{\,3}}{C_s^{\,2}} = k$ kann man nämlich auch schreiben

$$\frac{C_i}{C_s} = \frac{k}{C_s^{\,1/3}}$$

und, indem man weiter beachtet, dafs $C^{1/3}$ die lineare Dichtigkeit der Moleküle oder $C^{-1/3}$ den mittleren Abstand derselben, r, darstellt, so erhält man

$$\frac{C_i}{C_s} = kr_s$$

als eine überraschend einfache Beziehung.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 300—302. — [2]) Der Ostwald'sche Ausdruck geht analog über in $\frac{C_i^{\,2}}{C_s} = k$. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 662.

Anorganische Chemie.

Von

Karl Seubert.

Zu Beginn des Berichtes über die Thätigkeit auf anorganisch-chemischem Gebiete im Laufe des Jahres 1895 sei eines Mannes gedacht, dessen Wirken für diesen Zweig unserer Wissenschaft von gröfstem Einflufs gewesen ist.

Kurze Zeit nur nach dem Tode von Gerhard Krüfs, dessen Hinscheiden am 3. Februar 1895 noch im letzten Berichte erwähnt wurde [1]) und dessen Leben und wissenschaftliche Thätigkeit seither von seinem Freunde und Schüler H. Moraht [2]) ausführlicher dargestellt worden ist, traf uns ein neuer, unersetzlicher Verlust.

Am 11. April 1895 starb plötzlich, in Folge eines Gehirnschlages, in Tübingen Lothar Meyer. Geboren am 19. August 1830 zu Varel a. d. Jade in Oldenburg als Sohn eines Arztes, wandte er sich ebenfalls dem Studium der Medicin zu, um dieselbe jedoch bald mit den Naturwissenschaften zu vertauschen. Nach Beendigung seiner Studien in Zürich, Würzburg, Heidelberg und Königsberg habilitirte er sich in Breslau und hat dort, sowie später in Eberswalde, Karlsruhe und Tübingen im Laufe der Jahre eine fruchtbringende Thätigkeit als Lehrer und Forscher entfaltet. Ein kurzer Lebensabrifs ist aus der Feder des Berichterstatters schon im letzten Jahre erschienen [3]), ein vollständigeres Bild seines Lebens und seines Wirkens versucht ein in diesem Frühjahre erschienener ausführlicher Nekrolog zu geben [4]).

Die wissenschaftliche Thätigkeit Lothar Meyer's lag vorwiegend auf dem Gebiete der physikalischen, theoretischen und anorganischen Chemie, seiner schriftstellerischen Wirksamkeit ist

---

[1]) Vergl. Jahrb. d. Chem. **4**, 66. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 243. — [3]) Ibid. **9**, 329. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, Bd. IV, S. 1109.

die rasche Einbürgerung der „modernen“ Theorien unserer Wissenschaft in weiteren Kreisen der Chemiker wohl in erster Linie zuzuschreiben, aber vor Allem müssen wir des dahingegangenen Forschers hier in Dankbarkeit gedenken als des Mitbegründers des periodischen Systems der Elemente, das der anorganischen Chemie nicht nur die ersehnte Systematik auf fester, einheitlicher Grundlage gebracht hat, sondern auch in verschiedenster Richtung anregend und fruchtbringend auf die Forschung einwirkte. Dafs Lothar Meyer aber in der That unabhängig von Mendelejeff sein Ziel ins Auge gefafst und verfolgt hatte, ist nunmehr aufser allen Zweifel gestellt[1]; sein Name ist wie der des russischen Forschers untrennbar mit dem natürlichen System unserer Elemente verbunden.

Literatur. Unter den literarischen Erscheinungen ist zunächst der mit dem 13. Bande erfolgte Abschlufs des Handwörterbuches der Chemie von Ladenburg[2]) zu erwähnen, eines Werkes, das durch die Eigenart der zusammenfassenden monographischen Behandlungsweise des Stoffes viele Vorzüge besitzt.

Von vielen Seiten wird auch freudig begrüfst werden, dafs Gmelin-Kraut's vortreffliches Handbuch[3]) nach jahrelanger Pause nun doch der Vollendung entgegengeht; die neu erschienenen Lieferungen sind von A. Hilger und R. Weinland bearbeitet.

Die Neuauflage von Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch[4]) schreitet unter Al. Classen's Mitwirkung rüstig fort; der jetzt vollendete erste Band enthält vorzugsweise die Nichtmetalle und schliefst mit der Krystallographie ab.

Von kürzeren Lehrbüchern der anorganischen Chemie ist das von V. v. Richter in neuer Bearbeitung von H. Klinger[5]) in achter Auflage, das Krafft'sche[6]) in zweiter Auflage erschienen; F. W. Schmidt[7]) hat ein kurzes Lehrbuch als Neuheit herausgegeben.

Von Remsen's Einführung in das Studium der Chemie hat die deutsche Bearbeitung von K. Seubert die zweite Auflage erfahren[8]).

Auf dem Gebiete der analytischen Chemie ist vor Allem die Vollendung der neuen 16. Auflage der qualitativen Analyse von Fresenius[9]) zu erwähnen, ferner das Erscheinen der 11. Auflage von Hlasiwetz-Benedikt, Anleitung zur qualitativen Analyse[10]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 334; „Das natürliche System der Elemente“, Ostwald's Classiker der exacten Wissenschaften Nr. 68, S. 6—8. — [2]) Eduard Trewendt-Breslau. — [3]) Winter's Univ. Buchh.-Heidelberg. — [4]) Fr. Vieweg u. Sohn-Braunschweig. — [5]) Fr. Cohen-Bonn. — [6]) Fr. Deuticke-Wien. — [7]) Dr. J. Wolff-München. — [8]) Laupp-Tübingen. — [9]) Zweite Abtheilung, Fr. Vieweg u. Sohn-Braunschweig. — [10]) Fr. Deuticke-Wien.

Speciellere Capitel behandeln Edgar Smith's Elektrochemische Analyse[1], deren deutsche Bearbeitung durch M. Ebeling erfolgt ist, und Al. Classen's Neuerungen in der quantitativen Analyse durch Elektrolyse[2].

Zur Einführung der Studirenden in das präparative Arbeiten wird E. Blochmann's Erste Anleitung zur Darstellung chemischer anorganischer Präparate[3] vielfach willkommen sein, wie auch eine Abhandlung von Rud. Arendt über Didaktik und Methodik des Chemie-Unterrichts[4] den Lehrern der Chemie.

Die berühmt gewordenen Abhandlungen über das periodische System der Elemente von Lothar Meyer und von Mendelejeff haben in Ostwald's „Classikern der exacten Wissenschaften" einen Wiederabdruck erfahren[5]; ebenso einige ältere Aufsätze von J. W. Döbereiner und von M. v. Pettenkofer, in denen die Anfänge dieses Systems erblickt werden können[6].

Allgemeines.

Einen Beitrag zur Kenntnifs des gemeinsamen Einflusses von Druck und Zeit auf feste Körper liefert W. Spring[7] durch Mittheilung eines Versuches, in welchem Kreide über 17 Jahre lang einem Drucke von einigen tausend Atmosphären ausgesetzt war. Sie hatte dabei ein dichtes, oberflächlich sogar krystallinisches Gefüge angenommen, auch war aus dem Stahlmantel Eisen etwa einen Millimeter tief eingedrungen. Der feste Zustand schliefst demnach die Molekularbewegungen des flüssigen nicht vollständig aus.

Durch Auflösen von Metallsulfiden und -seleniden in den betreffenden Metallen bei der Schmelzhitze der letzteren gelang es Fr. Roefsler[8], die genannten Verbindungen in Krystallen gleich den natürlich vorkommenden Erzen zu erhalten.

Die Schmelzpunkte einiger Metalle und anorganischen Salze wurden von T. Heycock und H. Neville[9] nach eigenem Verfahren bestimmt; auch John McCrae[10] hat mittelst eines Thermoelementes aus Drähten von Platin und Platinrhodium eine Anzahl solcher Bestimmungen ausgeführt.

Es wurde beobachtet von Heycock und Neville:

---

[1]) Weidmann-Berlin. — [2]) W. Knapp-Halle a. S. — [3]) Veit u. Co.-Leipzig. — [4]) Osc. Beck-München. — [5]) Nr. 68. Das natürliche System der Elemente. Herausgegeben von Karl Seubert. Engelmann-Leipzig. — [6]) Nr. 66. Die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente. Herausgegeben von Lothar Meyer. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 160. — [8]) Ibid. 9, 31. — [9]) Journ. Chem. Soc. 67, 160. — [10]) Wiedem. Annal. 55, 95.

Zinn	231,9°	Magnesium	632,6°	Silber	960,7°
Zink	418,96°	Aluminium	654,5°	Gold	1061,7°
Antimon . . .	629,54°			Kupfer	1080,5°

Ferner von McCrae:

$SnCl_2$	603°	NaBr	761°	$SrCl_2$	854°
NaJ	695°	$CaCl_2$	802°	K_2CO_3	892°
KJ	723°	KCl	800°	$BaCl_2$	1059°
KBr	745°	NaCl	813°		

Die in beiden Untersuchungen ermittelten Werthe sind:

Na_2CO_3	852,0°	H. u. N.,	861°	Mc Cr.
Na_2SO_4	883,2°	„	883°	„
K_2SO_4	1066,5°	„	1059°	„

Die Uebereinstimmung dieser letzteren Zahlen ist angesichts der experimentellen Schwierigkeit der Messung so hoher Temperaturen eine recht befriedigende zu nennen; in einigen Fällen weichen die Ergebnisse dagegen nicht unerheblich von früheren Bestimmungen ab [1]).

Die Temperatur der Alkoholflamme bestimmte McCrae zu 1488°, jene der Bunsenflamme in der blauen Spitze zu 1542°, im heifsesten Theile zu 1725°.

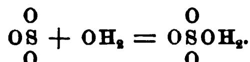
In drei neuen Abhandlungen führt Alfred Werner [2]) seine Ansichten über die Constitution anorganischer Verbindungen weiter aus. Der grofse Umfang dieser Aufsätze, sowie das reiche Belegmaterial macht ein näheres Eingehen auf dieselben hier unmöglich; es sei daher auf das Original verwiesen und nur einige allgemeinere Folgerungen hervorgehoben. Wie im Vorjahre an dieser Stelle [3]) bemerkt wurde, bedeutet Werner's Theorie eigentlich einen Bruch mit unseren seitherigen Anschauungen über Valenz, bezw. eine derartige Erweiterung des genannten Begriffes, dafs er zuweilen nicht mehr in bestimmten Umrissen zu erkennen ist.

Bei den Molekül- oder Coordinationsverbindungen unterscheidet Werner bekanntlich zwei Gruppen von Typen; die erste ist durch die räumlichen Radicale (MR_6) und (MR_4), die zweite durch die planen Radicale (MR_4) und (MR_3) charakterisirt [4]). Für R können sowohl einwerthige Radicale wie auch nullwerthige (gesättigte) Moleküle (z. B. NH_3, H_2O) eintreten. Auch zweiwerthige Atome, speciell der Sauerstoff, besetzen nur eine „Coordinationsstelle"; die dem Radical MR_6 entsprechenden höchsten Typen werden also auch durch das Schema (MR_5Y''), worin Y''

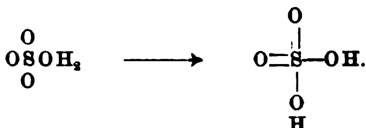
[1]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 73, auch 3, 50. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 153, 189; 9, 382. — [3]) Jahrb. d. Chem. 4, 131; vergl. auch Jahrb. 3, 107 ff. — [4]) Siehe weiter unten.

ein zweiwerthiges Atom bedeutet, dargestellt. Als Beispiel hierfür werden u. a. $(VOF_5)K_2$, $(WO_3F_3)(NH_4)_3$ angeführt.

Auf diese Eigenschaft mehrwerthiger Atome, an anderen Atomen nur eine Coordinationsstelle zu besetzen, wird auch die Bildung der Sauerstoffsalze zurückgeführt, d. h. es werden dieselben als primäre Molekülverbindungen aufgefafst. Die Bildung der Schwefelsäure aus dem Anhydrid und Wasser wird nicht in ihrer Tendenz zur Bildung von Hydroxylgruppen erblickt, sondern „in dem Bestreben des Schwefelatoms, die in der Ebene noch freie vierte Coordinationsstelle besetzt zu haben“:



Secundär erfolgt dann, „bedingt durch die Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs und die leichte Beweglichkeit des Wasserstoffs, die Umlagerung in die reine Valenzverbindung“:



Diese Gesichtspunkte will Werner auf die Bildung sämmtlicher Sauerstoffsalze übertragen wissen; auch diese erscheint ihm nur ein Specialfall der Vereinigung zweier einfacher Moleküle zu einer Verbindung höherer Ordnung, eine Anschauung, die an die dualistische Auffassung $SO_3 . K_2O$ u. s. w. erinnert.

Zusammenhängend und ausführlich wird sodann eine Theorie der Molekülverbindungen entwickelt [1]). Als Princip derselben wird der Satz aufgestellt: „Auch dann, wenn nach der Valenzzahl zu schliefsen, das Bindevermögen bestimmter Atome erschöpft erscheint, besitzen dieselben trotzdem in vielen Fällen noch die Fähigkeit, sich unter Bildung ganz bestimmter Atomverbindungen am weiteren Aufbau complexer Moleküle zu betheiligen.“

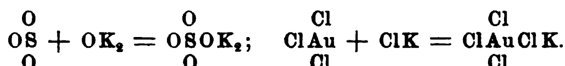
Die Anzahl der Atome und Radicale, welche mit einem Atom in directer Bindung stehen können, wird durch räumliche Verhältnisse bedingt. Eine grofse Zahl von Elementaratomen besitzt die Eigenschaft, mit sechs anderen Atomen in räumlicher symmetrischer Anordnung (Octaëder) in directer Bindung zu stehen, andere wieder nur mit vier (Tetraëder); es ergiebt dies die beiden schon oben erwähnten „Grenztypen“ RX_6 und RX_4, deren „Coordinationszahl“ 6, bezw. 4 ist; Elemente mit kleinstem Atomvolumen zeigen vorwiegend die letztere. Von beiden Typen existiren wieder

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 388.

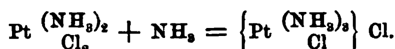
„unvollständige“ Formen, die „planen“, also in der Ebene gedachten, Grenztypen des Quadrats im ersteren, des Dreiecks im zweiten Falle; die „planen Coordinationszahlen“ sind also 4, bezw. 3.

Unter den Molekülverbindungen sind zu unterscheiden a) solche, die durch Anlagerung, und b) solche, die durch Einlagerung entstanden sind.

Zu ersteren gehören die Salze im weiteren Sinne, d. h. aufser den Sauerstoffsalzen die Doppelchloride, Fluoride, Bromide u. s. f., die als Chloro-, Fluorosalze u. s. w. zu bezeichnen sind:

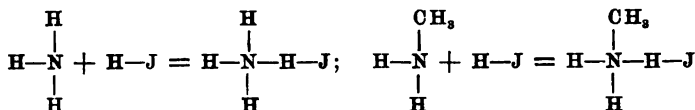


Bei der Bildung der durch Einlagerung entstehenden Molekülverbindungen findet gleichzeitig eine Veränderung gewisser Valenzbedingungen statt; so werden die negativen Säureradicale, die vorher sich in directer Bindung mit dem Centrumatom befanden, in eine indirecte gebracht und dadurch beweglicher, was sich meist durch die leichter erfolgende elektrolytische Dissociation zu erkennen giebt:



In der Fähigkeit, durch seine Einlagerung die indirecte Bindung von Säureresten zu bedingen, kommt dem Wasser das Ammoniak am nächsten.

Aus der Bildung der Ammoniumverbindungen aus Ammoniak, bezw. substituirten Ammoniaken:



wird auch der Schlufs gezogen, dafs, entgegen der herrschenden Ansicht, die negativen Reste in den Ammoniumverbindungen nicht direct an Stickstoff gebunden sind.

Analytisches. An Arbeiten von allgemeiner analytischem Inhalte sind hier folgende zu erwähnen.

Eine neue Methode der quantitativen Spectralanalyse von G. und H. Krüfs [1]) verfährt in der Weise, dafs die zu untersuchende Lösung nebst einer Vergleichslösung von bekanntem Gehalte vor den Spalt gebracht, die Helligkeit der beiden Hälften des Spectrums gleich gemacht und dann die Schichtendicke der beiden zu vergleichenden Lösungen gemessen wird. Das Princip ist also, dafs bei zwei verschieden concentrirten Lösungen des

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 31.

gleichen Körpers im nämlichen Lösungsmittel die Schichtendicke und Concentration einander umgekehrt proportional sind, unter der Voraussetzung, dafs die Schichtendicken so eingestellt sind, dafs beide Lösungen die gleiche Lichtabsorption bewirken. Ist m die Schichtendicke und c die Concentration je der Lösungen 1 und 2, so ist $\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_2}{c_1}$, woraus die gesuchte Concentration c_2 sich berechnet nach der Gleichung

$$c_2 = \frac{m_1}{m_2} c_1.$$

Das Natriumsuperoxyd eignet sich nach den Versuchen von Alb. Edinger[1]) namentlich auch zur Bestimmung von Schwefel und Chlor in organischen Substanzen und zwar kann dies auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd oder auch zunächst auf nassem Wege durch Erhitzen mit der verdünnten wässerigen Lösung des Reagens, Eindampfen, Glühen und Ausziehen mit concentrirterer Lösung geschehen.

Beim qualitativen Gange der Analyse empfiehlt L. de Koninck[2]) zum Nachweis der Metalle eine Abänderung des gewöhnlichen Verfahrens dahin, dafs nach Abscheidung des Silbers und Quecksilberoxyduls (eventuell auch eines Theils des Bleies) durch Salzsäure, aus dem Filtrate noch vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Schwefelsäure das Baryum, Strontium und Blei und eventuell ein Theil des Calciums ausgefällt werden.

Die Methoden zur quantitativen Trennung von Metallen sind von P. Jannasch und seinen Schülern weiter ausgebildet worden. So haben Jannasch und F. Schmitt[3]) den Chlorwasserstoffstrom, J. und Ed. Rose[4]) den mit Brom beladenen Kohlensäurestrom mit gutem Erfolge benutzt.

Auch die Verwendung des ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydes zur Metalltrennung ist von Jannasch in Gemeinschaft mit A. Röttgen[5]), E. v. Cloedt[6]) und H. Kammerer[7]) experimentell weiter verfolgt worden; dabei erwies sich in manchen Fällen die Anwendung von Druck als vortheilhaft.

Für die Jodometrie empfehlen R. T. Plimpton und J. C. Chorley[8]) an Stelle des Natriumthiosulfates das Baryumthiosulfat seiner gröfseren Haltbarkeit wegen. C. Meineke[9]) dagegen tritt warm für das schon 1860 von C. v. Than als volu-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 427. — [2]) Monit. scientif. [4] 9, 88. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 274. — [4]) Ibid. 9, 194. — [5]) Ibid. 8, 302. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 994; Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 398, 405. — [7]) Ibid. 28, 1407 bezw. 10, 408. — [8]) Journ. Chem. Soc. 67, 315. — [9]) Chem. Zeitg. 19, 2.

metrisches Reagens empfohlene Kaliumbijodat, $KH(JO_3)_2$, ein. Das Salz ist im Zustande grofser Reinheit im Handel zu haben und hält sich Jahre lang unverändert, sowohl in festem Zustande, als in Lösung. Die Grundreaction ist:



$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 11\,KCl + 6\,H_2O + 12\,J.$$

Es läfst sich in der Jodometrie, jodometrischen Acidimetrie, Oxydimetrie, den Silberfällungsmethoden und der Alkalimetrie als Controlsubstanz verwenden.

Atomgewichte.

Auf diesem Gebiete war die Thätigkeit im abgelaufenen Jahre in experimenteller sowie auch speculativer Richtung wieder eine recht rege.

Neu bestimmt wurden die Atomgewichte der Elemente Sr, Zn, Y, O, Te, Mo, W und Co, worüber in den betreffenden Abschnitten Näheres berichtet ist. Von gröfstem Interesse ist hierbei die Neubestimmung des Verhältnisses der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff[1]), da hierdurch die Grundlage der Berechnung fast aller anderen Atomgewichte berührt wird. Wie bei Sauerstoff näher angegeben, fand Morley O = 15,88, J. Thomsen, nahezu übereinstimmend, O = 15,87. Welchen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit dieser Werth beanspruchen darf, geht wohl am besten aus einer von Morley gegebenen Uebersicht der wichtigsten Bestimmungen des Atomgewichtsverhältnisses zwischen Sauerstoff und Wasserstoff hervor:

Es fanden, wenn H = 1 gesetzt wird, für das

	Atomgewicht des Sauerstoffs:
Berzelius und Dulong	15,894
Dumas	15,961
Erdmann und Marchand	15,975
Cooke und Richards	15,869
Keiser 1888	15,951
Rayleigh	15,89
Noyes	15,897
Dittmar und Henderson	15,867
Leduc	15,881
Thomsen 1894[2])	16,00[2])
Thomsen 1895	15,869
Morley 1895	15,879

Es ist sonach weder der seiner Zeit von Stas adoptirte Werth 15,96, noch die neuerdings wieder viel empfohlene aufgerundete Zahl 16,00 fernerhin haltbar, jedenfalls nicht für streng

[1]) Vergl. auch Cap. „Physikalische Chemie“. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 70.

wissenschaftliche Zwecke. Der bei Erhöhung der Zahl 15,88 auf 16,00 begangene Fehler von 0,12 Einheiten beträgt 0,75 Proc. des Werthes, während die Unsicherheit der Bestimmung wohl zu nicht mehr als 0,01 Einheiten oder 0,063 Proc. zu veranschlagen ist. Für mehr praktische Zwecke mögen ja immerhin die Zahl 16 und andere abgerundete Atomgewichte der Bequemlichkeit wegen beibehalten werden; die auf die Gröfse der Atomgewichte sich gründenden Speculationen werden mit dem neuen Werthe rechnen müssen. An letzteren hat es auch im Vorjahre nicht gefehlt.

So behandelt J. Thomsen[1]) die Frage der Abweichung der experimentell gefundenen Atomgewichtswerthe von ganzen Zahlen und findet eine gewisse Gesetzmäfsigkeit in diesen Differenzen, insofern sie als Multipla eines kleinen Factors 0,012 erscheinen, während H. Wilde[2]) die Atomgewichte einfach als Multipla vom Atomgewichte des Wasserstoffs annimmt; Wilde bestreitet auch das Vorhandensein einer Periodicität in den Atomgewichtswerthen und wirft dieser „bemerkenswerthesten Illusion in der Naturwissenschaft unseres Jahrhunderts" einen ähnlich nachtheiligen Einflufs auf die Weiterentwickelung der Chemie vor, wie ihn im vorigen Jahrhundert die Phlogistontheorie geübt habe!

Auch über die Systematik der Elemente liegen mehrere Abhandlungen vor, wohl vorzugsweise veranlafst durch den Wunsch, den muthmafslichen neuen Elementen Helium und Argon (s. weiter unten) eine Stelle im System der übrigen zu schaffen. Deeley[3]) findet in seiner Zusammenstellung Lücken, die durch Elemente vom Atomgewicht 5, 20, 36, 83, 98 auszufüllen sind, Jul. Thomsen[4]) sagt eine Gruppe inactiver, nullwerthiger und elektrisch indifferenter Elemente mit den Atomgewichten 4, 20, 36, 84, 132, 212 und 292 voraus, Lecoq de Boisbaudran[5]) hat in seinem System eine Gruppe nichtmetallischer, achtwerthiger, aber chemisch inactiver Elemente, deren Atomgewichte 20,1, 36,4, 84,01 und 132,71 sein müfsten, vorgesehen.

Jul. Thomsen[6]) hat ferner eine systematische Gruppirung der Elemente veröffentlicht, die von dem System von Lothar Meyer und Mendelejeff namentlich darin abweicht, dafs alle A-Gruppen nach der einen, die B-Gruppen nach der anderen Seite hinausgezogen sind, im Wesentlichen aber mit diesem identisch ist. Eine Beobachtung von Lecoq de Boisbaudran[5]), dafs in jeder Familie ein Element anzunehmen ist, das gleichsam als „Knotenpunkt" (noeud) den Charakter der Familie repräsentirt, ist insofern nicht neu, als schon früher mehrfach darauf hingewiesen

---

[1]) Bull. Acad. Danemark 1894, 325. — [2]) Manchest. Lit. Phil. Soc. [4] 9, 67. — [3]) Chem. News 71, 244 [Corresp.]. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 283. — [5]) Compt. rend. 120, 361, 1097. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 190.

wurde, dafs meist die zweiten Elemente der Familie als die im eigentlichen Sinne „typischen“ erscheinen, und diese nun mit den „noeuds“ identisch sind, wie z. B. Na, Mg, Al, Si, P und S. Fast alle neueren Versuche über die Systematik der Elemente ergeben ja nur die erfreuliche Thatsache, dafs die Frage für die bestimmt charakterisirten Elemente durch unser jetziges periodisches System gelöst ist; für die unbestimmten Uebergangsglieder vermögen auch sie eine voll befriedigende Lösung nicht zu bieten [1]).

Argon und Helium.

Den schon früher gemachten Angaben über Argon [2]) ist noch Folgendes nachzutragen [3]).

Die Löslichkeit des Argons in Wasser ist etwa $2^1/_2$ mal gröfser als jene des Stickstoffs und annähernd gleich jener des Sauerstoffs. B. Brauner [4]) spricht daher den Gedanken aus, dafs aus der von Wasser absorbirten Luft sich möglicher Weise gröfsere Mengen von Argon erhalten lassen.

Die Dichte des Argons ergab sich im Mittel mehrerer Bestimmungen zu 19,90 (H = 1).

Den Siedepunkt des verflüssigten Argons hat Olszewski [5]) bei Atmosphärendruck zu —186,9° bestimmt; die kritische Temperatur beträgt —121°, der kritische Druck 50,6 Atmosphären. Das flüssige Argon ist farblos und hat bei seinem Siedepunkte die Dichte von etwa 1,5. Es erstarrt bei stärkerer Abkühlung zu einer eisähnlichen bis porcellanartigen Masse vom Schmelzpunkte —189,6°.

Das Spectrum des Argons ist zuerst von Crookes [6]) genau untersucht worden. Bei 3 mm Druck ist die Farbe der Entladung orangeroth, bei weiterer Druckverminderung wird sie stahlblau. Bei Atmosphärendruck liegen die am meisten charakteristischen Linien in der Nähe von F (486,07) zwischen 472,56 und 487,91. Im Ganzen finden sich im blauen Spectrum 119 Linien, im rothen 80 Linien, wovon 26 Linien beiden Spectren gemeinsam sind.

J. M. Eder und E. Valenta [7]) haben gleichfalls das Spectrum des rothen und blauen Argonlichtes genau gemessen und dabei namentlich im äufsersten Ultraviolett, wo der Stickstoff nur noch

---

[1]) Ueber andere Versuche zur Systematik der Elemente vergl. Cap. „Physik. Chemie“. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 69. — [3]) Eine zusammenfassende Uebersicht über die bis dahin gemachten Beobachtungen über Argon geben Rich. Lorenz und C. Hohmann in Zeitschr. f. anorgan. Chem. 9, 79. — [4]) Chem. News 71, 116. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 382. — [6]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 369. — [7]) Monatsh. f. Chem. 16. 893; Wien. Akad. Ber. 104, Abth. II, December 1895.

eine sehr geringe Lichtkraft aufweist, ein helles linienreiches Spectrum beim Argon gefunden, was gegen eine nähere Verwandtschaft zwischen Stickstoff und Argon spricht. Bei sehr starken Strömen und Funken erhielten sie noch ein drittes, glänzend weifses Argonlicht in der Capillare, dessen Spectrum viele Linien der beiden anderen Argonspectren etwas nach dem rothen Ende hin verschoben zeigte.

Berthelot[1]) hat Aehnlichkeit zwischen dem Spectrum des Nordlichtes und dem des mit Benzoldämpfen beladenen Argons gefunden, was nach ihm auf die Existenz von Argonverbindungen in der Atmosphäre gedeutet werden kann, während nach E. Dorn und H. Erdmann[2]) die von Berthelot beobachteten Linien nicht dem Argon, sondern dem Quecksilber und Stickstoff angehören.

Die chemische Indifferenz des Argons hat sich im Wesentlichen auch bei neueren Versuchen bestätigt. Zur Trennung desselben vom Stickstoff hat Guntz[3]) das metallische Lithium in Anwendung gebracht, das bei erhöhter Temperatur den Stickstoff sehr leicht absorbirt, nach Deslandres[4]) bei völlig blanker Oberfläche sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei fortgesetzter Einwirkung starker elektrischer Entladungen sollen jedoch, wie L. Troost und L. Ouvrard[5]) angeben, auch Argon und Helium von Magnesium absorbirt werden. H. Moissan[6]) fand das Argon auch bei hohen Temperaturen indifferent gegen Titan, Bor, Lithium und Uran; auch gegen Fluor bei gewöhnlicher Temperatur, sowie unter dem Einflufs des elektrischen Funkens.

Verbindungen des Argons sind mit Sicherheit bis jetzt nicht bekannt; Berthelot[7]) vermuthet aufser einer solchen mit Benzol nun auch eine mit Schwefelkohlenstoff, die unter dem Einflufs der dunkeln elektrischen Entladung zu Stande kommt. Beim Ueberschlagen des Flammenbogens zwischen Kohlestäben in einer Atmosphäre von Argon beobachtete W. Ramsay[8]) eine Volumvermehrung und W. Crookes[9]) konnte im Spectrum die Bänder von Kohlenstoffverbindungen nachweisen, so dafs möglicher Weise eine Vereinigung beider Stoffe stattgefunden hat.

Inzwischen ist zum Argon noch ein anderes neues Gas, vermuthlich ein Element, hinzugekommen, das Helium.

Hillebrand hatte schon früher[10]) beobachtet, dafs das Mineral Cleveït (eine Abart des Uranpecherzes) beim Behandeln mit Säuren etwa 2 Proc. eines Gases lieferte, das er als Stickstoff er-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 4; Compt. rend. 120, 662, 797, 1386. — [2]) Lieb. Annal. 287, 230. — [3]) Compt. rend. 120, 777. — [4]) Ibid. 121, 886. — [5]) Ibid. 121, 394. — [6]) Ibid. 120, 966. — [7]) Ibid. 120, 581, 1316. — [8]) Chem. News 72, 51. — [9]) Ibid. 72, 99. — [10]) Chem. Centralbl. 1890, 2, 968 und 1892, 2, 751.

kannte; ebenso erhielt Nordenskiöld[1]) neuerdings aus einem anderen, Uran und seltene Erden enthaltenden Mineral beträchtliche Mengen Stickstoff. Durch genauere Untersuchung des „Cleveïtgases“ fand nun W. Ramsay[2]), daſs dasselbe neben Argon einen weiteren gasförmigen Stoff enthielt, der auſser einer groſsen Zahl anderer Linien auch eine glänzend gelbe Linie in der Nähe der Natriumlinie D zeigte, die bisher nur im Sonnenspectrum beobachtet und einem hypothetischen Elemente „Helium“ zugeschrieben war, welche Benennung nun auf den neuen Stoff überging. W. Crookes[3]) hat die Wellenlänge dieser irdischen Heliumlinie zu 587,45 bestimmt (Natriumlinien D_1 = 589,51, D_2 = 588,91), während Angström für D_3 des Sonnenspectrums 587,49, Cornu 587,46 angiebt; die Identität der Heliumlinie des Cleveïtgases mit der Heliumlinie D_3 des Sonnenspectrums ist demnach auſser Zweifel gestellt. Die Untersuchung der auf ähnlichem Wege erhaltenen Gase aus 18 verschiedenen Mineralien ergab später N. Lockyer[4]) die Anwesenheit einer Reihe von Linien, die bis dahin nur aus dem Spectrum der Sonne und der Fixsterne bekannt waren. H. Deslandres[5]) konnte dies bei Vergleichung des Cleveïtgasspectrums mit dem der Sonne bestätigen und als er später noch eine Linie λ = 706,55 auffand, waren die Linien der Sonnenchromosphäre mit Ausnahme einer einzigen alle auch in irdischen Stoffen nachgewiesen. Durch sorgfältige Messung der Photographien der Spectren von Heliumproben aus fünf verschiedenen Abstammungen hat W. Crookes[6]) sodann festgestellt, daſs allen Gasproben 16 starke Linien zwischen 706,55 und 370,54 gemeinsam waren, und daſs 27 Linien mit solchen der Chromosphäre und der Protuberanzen der Sonne übereinstimmen.

Die Dichte des Heliums fand Cleve[7]) erst zu 3,88 (H = 1), das Verhältniſs der specifischen Wärmen zu 1,66, wie beim Argon, so daſs das Helium und das Argon nur ein Atom in der Molekel zu enthalten scheinen; an einer argonfreien Heliumprobe bestimmte er jedoch später[8]) das specifische Gewicht zu 2,02 (H = 1). Auch N. A. Langlet[9]) fand bei einem aus argonfreiem Cleveït erhaltenen Helium die Dichte 2,0 gegen H = 1, und die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit ergab gleichfalls die Einatomigkeit des Gases.

Nachdem man auf Argon und Helium aufmerksam geworden war und dieselben suchen gelernt hatte, ergab sich die Anwesenheit derselben in zahlreichen, seither als reiner Stickstoff an-

---

1) Compt. rend. **120**, 859. — 2) Chem. News **71**, 151. — 3) Ibid. **71**, 151; **72**, 87. — 4) Compt. rend. **120**, 1103; Chem. News **71**, 295. — 5) Compt. rend. **120**, 1112, 1331. — 6) Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 6. — 7) Compt. rend. **120**, 1049. — 8) Ibid. **120**, 834, 1212. — 9) Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 289.

gesprochenen Brunnengasen, so in denen von Wildbad[1]), von Maizières (Côte d'Or)[2]), in Quellen aus den Pyrenäen[3]) u. a. m. Auch hat H. Kayser[1]) in der Atmosphäre von Bonn neben Argon die Heliumlinie D_3 nachgewiesen, was Troost und L. Ouvrard[4]) für die Luft der Tagewässer der Seinegegend nicht bestätigen konnten.

Die Frage, ob Argon und Helium Elemente oder Verbindungen oder Gemische verschiedener einfacherer Stoffe sind, läfst sich zur Zeit noch nicht ganz sicher entscheiden. Die Thatsache, dafs sowohl Argon als Helium sich wie einatomige Gase verhalten, spricht gegen die Annahme einer chemischen Verbindung. Andererseits schliefst man aus der Beobachtung P. T. Cleve's[5]), dafs im Argon des Cleveïtgases zwei rothe und drei violette Linien fehlen, die das atmosphärische Argon aufweist, dafs letzteres noch ein anderes Gas enthält. Auch für Helium machen neuere Untersuchungen, die weiter unten erwähnt werden sollen, wahrscheinlich, dafs es aus einem Gemisch zweier Gase besteht.

Ueber die Stellung des Argons und Heliums im System herrscht noch grofse Unsicherheit. Die Ansicht, dafs Argon ein polymerer Stickstoff ist, läfst sich wohl kaum mehr aufrecht erhalten, und alle anderen erörterten Möglichkeiten können doch höchstens als Vermuthungen gelten. Lecoq de Boisbaudran[6]) verweist es in eine besondere Gruppe inactiver Elemente, Nasini[7]) hält doch für möglich, dafs das Atomgewicht nur 20 beträgt und das Argon in eine zwischen Fluor und Natrium liegende Gruppe gehört, Mendelejeff[8]) läfst die Annahme offen, dafs Argon N_3 ist oder auch vielleicht sechs Atome in der Molekel enthält und dann mit dem Atomgewicht von etwa 6,5 in die Stickstoffgruppe gehört. W. W. Andrews[9]) wirft auf Grund von Analogieschlüssen die Frage auf, ob Argon nicht als Polymerisationsproduct eines „Supraberyllium“ mit dem Atomgewicht 1,5 einer Reihe noch unbekannter Elemente zwischen Wasserstoff und Lithium zuzuweisen ist; freilich müfste die Argonmolekel dann 28 Atome Supraberyllium enthalten.

Für das Helium ergiebt sich aus der Dichte 2 (gegen Wasserstoff = 1) unter Annahme der Einatomigkeit das Atomgewicht 4, es käme demnach zwischen Wasserstoff und Lithium zu stehen. Aus der Analogie seines Spectrums mit denen des Wasserstoffs und der Alkalien, wie sie von C. Runge und F. Paschen[10]) beobachtet wurde, den Schlufs auf eine eigentliche chemische Ver-

[1]) H. Kayser, Chem. News 72, 89. — [2]) Ch. Moureu, Compt. rend. 121, 819. — [3]) Ch. Bouchard, Compt. rend. 121, 392. — [4]) Compt. rend. 121, 798. — [5]) Chem. News 71, 211. — [6]) Compt. rend. 120, 361. — [7]) Gazz. chim. ital. 25 [2], 37. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 236, Ref. — [9]) Chem. News 71, 235. — [10]) Ber. Berl. Akad. 1895, 639 u. 759.

wandtschaft des Heliums mit den Alkalien zu ziehen, halten diese Autoren zur Zeit für verfrüht, aber nachgewiesen ist von ihnen, dafs das Cleveïtgasspectrum zwei Serien von Linien aufweist, die als Zwischenglieder zwischen denen des Wasserstoffs und Lithiums erscheinen. Hiernach besteht das Cleveïtgas aus zwei Bestandtheilen, von denen dem leichteren das Atomgewicht 3, dem schwereren, der die D_3-Linie zeigt und demnach das eigentliche Helium ist, das Atomgewicht 5 zukommt. Eine Mischung gleicher Theile beider würde das Atomgewicht 4 ergeben, wie es für das Cleveït-Helium gefunden wurde.

Wasserstoff.

Ueber Wasserstoff selbst liegen nur wenige neue Angaben vor. So hat L. Natanson[1]) auf Grund thermodynamischer Betrachtungen die kritische Temperatur des Wasserstoffs zu — 232°, den Siedepunkt zu — 244° berechnet. Die Frage, ob in Knallgasgemischen nicht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Wasser vor sich geht, nur unmefsbar langsam, ist aus theoretischen Gründen wohl zu bejahen; einen Beitrag zu ihrer Lösung lieferten Victor Meyer und W. Raum[2]) durch Versuche, in denen elektrolytisches Knallgas theils mehr als sieben Monate lang im kochenden Wasser erhitzt, theils etwa zwei Monate hindurch auf 300° erhalten wurde. Während im ersteren Falle eine Einwirkung nicht zu erkennen war, liefs sich im letzteren Falle deutlich Wasserbildung nachweisen. Das deutet darauf hin, dafs wohl auch in noch niedrigeren Temperaturen eine für uns nicht nachweisbare Einwirkung statthaben kann.

Ueber Wasserstoffsuperoxyd liegen gröfsere Untersuchungen vor von W. Spring und von J. W. Brühl.

Spring[3]) bestimmte einige physikalische Constanten des reinen Wasserstoffsuperoxyds, so das specifische Gewicht, das = 1,4996 bei 15°, und die Oberflächenspannung, die 3,5374 bei 9,6° gefunden wurde oder 0,456 mal so grofs als jene des Wassers (7,750). Die Farbe der reinen Verbindung ist in dicker Schicht bläulich wie jene des flüssigen Sauerstoffs und Ozons, was dahin gedeutet werden kann, dafs der Sauerstoff im Wasserstoffsuperoxyd seine charakteristischen Eigenheiten in höherem Mafse behalten hat als im Wasser, und für die Annahme einer molekularen Verbindung im Sinne Traube's an Stelle einer atomistischen spricht. Die Wahrnehmung, dafs sich Wasserstoffsuperoxyd gelegentlich

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 230, Ref. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2804. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 424; 9, 205; 10, 161.

freiwillig unter heftigster Explosion zersetzt, veranlaſste Spring, die Bedingungen dieses Zerfalles näher festzustellen. Es ergab sich, daſs ein solcher stattfindet, wenn der Wasserbildung günstige physikalische Bedingungen erfüllt sind, wenn also z. B. sich leichter mit Wasser als mit dem Superoxyd benetzende Stoffe zugegen sind. Im gleichen Sinne wirken Salze und zwar um so lebhafter, je höher die Temperatur ist.

Eine ausführliche, auch auf historischem und theoretischem Gebiete sehr eingehende Abhandlung hat J. W. Brühl[1]) veröffentlicht. Derselbe giebt für das specifische Gewicht des reinsten, möglichst wasserfreien Wasserstoffsuperoxyds $d^0_4 = 1,4584$ an; den Siedepunkt fand er bei 69,2°. Die auch von Wolffenstein[2]) schon hervorgehobene relativ groſse Beständigkeit der hoch concentrirten Lösungen konnte er bestätigen, doch ist Aufbewahrung in glattwandigen Gefäſsen unerläſslich; jede rauhe Fläche giebt den Anstoſs zu einer oft sehr stürmischen Zersetzung. Ein mit Aether ausgeschütteltes Präparat lieferte bei der Destillation einen Rückstand, der bei der Berührung mit einem scharf abgeschnittenen Glasstabe mit fürchterlicher Gewalt explodirte. Brühl hält hier die Bildung eines noch höheren Wasserstoffoxyds H_2O_x für nicht unwahrscheinlich.

Die Ermittelung der Molekularrefraction und Dispersion deutete auf mehrfache Bindung der Sauerstoffatome im Wasserstoffsuperoxyd und zwar, unter der Annahme von vierwerthigem Sauerstoff, auf eine dreifache Bindung H . O≡O . H. Molekularer Sauerstoff würde dann aus zwei durch vierfache Bindung vereinigten Sauerstoffatomen bestehen: O≣O; für das Ozon ergeben sich bei dieser Annahme die beiden Möglichkeiten

$$\overset{O}{\diagup\diagdown}\atop{O\equiv O}$$

und

$$\overset{O}{/\!\!/\diagdown}\atop{O=O}$$

, eine Frage, die wohl spectrometrisch zur Entscheidung zu bringen wäre. Anknüpfend an diese Betrachtungen erörtert Brühl ferner[3]) die Frage der Constitution des Wassers. Mit vierwerthigem Sauerstoff wird die Formel des Wassers

$$H-\overset{|}{\underset{|}{O}}-H,$$

d. h. dasselbe ist eine ungesättigte Verbindung. Diese ungesättigten Valenzen des Sauerstoffs sind nach Brühl möglicherweise die Ursache der ionisirenden und disaggregirenden Wirkungsweise des Wassers. Eine Stütze dieser Anschauung erblickt er in der Beobachtung, daſs die gut dissociirenden organischen Lösungsmittel

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2847. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 78. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2866.

Sauerstoff enthalten, während sauerstofffreie, wie die Kohlenwasserstoffe, Chloroform u. a. m., nicht dissociiren.

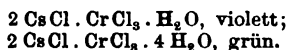
Zu diesen Ausführungen darf wohl bemerkt werden, dafs das ganze Verhalten des Wassers sowohl, als auch der zahlreichen anderen Oxyde, in denen der Sauerstoff zweiwerthig angenommen wird, auf gesättigte Verbindungen hinweist, und dafs das Wasserstoffsuperoxyd doch weit mehr den Charakter einer übersättigten als einer ungesättigten Verbindung zeigt.

Familie I, Hauptgruppe: Li, Na, K, Rb, Cs.

Die Doppelhalogenide der seltenen Alkalimetalle mit Schwermetallen haben im Berichtsjahre eine weitere Bearbeitung in der Richtung gefunden [1]), dafs den im Vorjahre untersuchten Ferriverbindungen [2]) nun solche des dreiwerthigen Thalliums angeschlossen wurden, von denen bisher nur die mit Kalium- und Ammoniumhalogeniden näher studirt waren. Dargestellt wurden Salze folgender vier Typen:

3 : 1	2 : 1	3 : 2	1 : 1
$Cs_3TlCl_6 . H_2O$	Cs_2TlCl_5	$Cs_3Tl_2Cl_9$	—
—	$Cs_2TlCl_5 . H_2O$	—	—
—	—	$Cs_3Tl_2Br_9$	$CsTlBr_4$
—	—	—	$CsTlJ_4$
$Rb_3TlCl_6 . H_2O$	$Rb_2TlCl_5 . H_2O$	—	—
$Rb_3TlBr_6 . H_2O$	—	—	$RbTlBr . H_2O$
—	—	—	$RbTlJ_4 . 2 H_2O$
$Na_3TlCl_6 . 12 H_2O$	—	—	—
$Li_3TlCl_6 . 8 H_2O$	—	—	—

Ferner haben H. L. Wells und B. B. Boltwood [3]) den von Neumann beschriebenen Doppelsalzen des Chromtrichlorids mit Metallchloriden entsprechende Cäsiumverbindungen dargestellt, so


$2 CsCl . CrCl_3 . H_2O$, violett;
$2 CsCl . CrCl_3 . 4 H_2O$, grün.

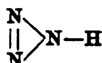
Es ist bemerkenswerth, dafs hier die wasserreichere Verbindung die grüne ist, während sonst das Gegentheil als Regel gilt. Auch das Uranyldoppelsalz, $2 CsCl . UO_2 . Cl_2$, wurde in gelben kleinen Blättchen erhalten.

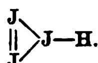
Doppelfluoride von Cäsium und Zirconium erhielten H. L. Wells und H. W. Foote [4]) und zwar von der Zusammensetzung $2 CsF . ZrF_4$, $CsF . ZrF_4 . H_2O$ und $2 CsF . 3 ZrF_4 . 2 H_2O$. Für letzteres sind die analogen Kalium- oder Ammoniumsalze nicht bekannt. (Ueber Doppelhalogenide des Kupfers siehe unter Kupfer.)

---

[1]) J. H. Pratt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 19. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 79. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 181. — [4]) Ibid. 10, 434.

Die Constitution der Trihalogenverbindungen der Alkalien wird von F. W. Schmidt[1]) analog jener der Stickstoffsäure aufgefafst, die Halogenatome also sämmtlich dreiwerthig angenommen:





Der beim Versetzen von Kaliumtrijodidlösung mit Silbernitrat entstehende schwarzbraune Niederschlag stellt nach ihm vielleicht das Silbersalz J_3Ag dar.

Ein Lithiumsubchlorid, Li_2Cl, erhielt Guntz[2]) durch Erhitzen des Chlorids $LiCl$ mit metallischem Lithium auf Rothgluth als schwach graue, sehr harte, homogene Masse, die Wasser energisch zersetzt.

Familie I, Nebengruppe: Cu, Ag, Au.

Zur Chemie des Kupfers liegen mehrere Arbeiten vor.

Lässt man den in gewöhnlicher Weise aus Kupfersulfat und unterphosphoriger Säure erhaltenen Kupferwasserstoff Cu_2H_2 längere Zeit mit der Säure in Berührung, so bildet sich ein neues Kupferhydrid, CuH_2, als rothbraune schwammige Masse, die selbst beim Kochen mit Wasser beständig ist und auch bei 100° sich nur wenig zersetzt (E. J. Bartlett und W. H. Merrill[3]).

Die Einwirkung von Dämpfen des Phosphorchlorürs auf erhitztes Kupfer liefert nach A. Granger[4]) krystallinisches CuP_2, während aus dem Phosphortrifluorid und Kupfer bei Rothglühhitze ein Kupferphosphid, Cu_5P_2, entsteht.

Die Doppelhalogenide des einwerthigen Kupfers und Ammoniums sind von H. L. Wells und E. B. Hurlburt[5]) zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht worden, die sich namentlich auch auf die bisher nicht bearbeiteten Bromide erstreckte. Ihrem äufseren Ansehen nach sind diese Salze meist farblos, zeigen aber Neigung, sich an der Luft braun und endlich grün zu färben. Nach ihrer Zusammensetzung lassen sie sich unter folgende Typen einreihen:

Typus 2 : 1	Typus 1 : 1	Typus 2 : 3
$4\,NH_4Cl \cdot Cu_2Cl_2$	—	$4\,NH_4Cl \cdot 3\,Cu_2Cl_2$
$4\,NH_4Br \cdot Cu_2Br_2$	$2\,NH_4Br \cdot Cu_2Br_2 \cdot H_2O$	—
—	$2\,NH_4J \cdot Cu_2J_2$	

Doppelsalze der Cupriammoniumhalogenverbindungen mit organischen Säureresten hat Th. W. Richards[6]) in Ge-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 431. — [2]) Compt. rend. 121, 945. — [3]) Amer. Chem. Journ. 17, 185. — [4]) Compt. rend. 120, 923. — [5]) Zeitschrift f. anorg. Chem. 10, 157. — [6]) Amer. Chem. Journ. 17, 145; ibid. 17, 297.

meinschaft mit A. H. Whitridge und G. Oenslager in gröfserer Zahl dargestellt und beschrieben.

Durch Behandlung von Schwefelsilber mit Alkalisulfiden erhielt A. Ditte [1]) rothgefärbte Verbindungen $4 Ag_2S . K_2S . 2 H_2O$ und $3 Ag_2S . Na_2S . 2 H_2O$, die jedoch schon durch Wasser wieder in schwarzes Schwefelsilber zurückverwandelt werden.

Bei der Bestimmung des Silbers soll es sich empfehlen, das wie gewöhnlich gefällte Chlorsilber durch Behandlung mit Schwefelammonium in Schwefelsilber zu verwandeln und dieses durch starkes Glühen in metallisches Silber überzuführen (F. W. Schmidt [2]).

Beim Gold ist nur eine Untersuchung von A. Ditte [3]) über das Goldsulfid zu erwähnen, wonach aus einer Auflösung des schwarzen Goldsulfids in überschüssigem Natriumsulfid sich beim Concentriren der Lösung im Vacuum farblose Krystalle eines Doppelsulfids $Au_2S . 2 Na_2S . 20 H_2O$ abscheiden, die also einwerthiges Gold enthalten. In den Polysulfiden des Natriums ist nach Ditte das Schwefelgold nicht löslich und scheidet sich sogar beim Zusatz von Schwefel zu obiger Lösung in Einfach-Schwefelnatrium aus.

Familie II, Hauptgruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Die Darstellung von metallischem Beryllium geschieht nach H. N. Warren [4]) zweckmäfsig durch Elektrolyse des Bromids.

Fluoride und Silicate des Magnesiums hat A. Duboin [5]) durch Zusammenschmelzen von Magnesiumoxyd mit Kaliumfluorid, bezw. mit Kieselsäure und Kaliumfluorid erhalten. Die Fluoride zeigten die Zusammensetzung $MgF_2 . KF$ in den krystallisirten, und $MgF_2 . 2 KF$ in den amorphen Producten. Das krystallisirte Silicat entsprach der Formel $MgO . K_2O . 3 SiO_2$.

Die bekannten flimmernden perlmutterglänzenden Blättchen und Häutchen, die sich in den Standflaschen der Magnesiamixtur nach längerer Zeit bilden, bestehen nach der Untersuchung von L. L. de Koninck [6]) aus einem Magnesiumsilicat, das nahezu der Formel $3 MgO . 2 SiO_2 . 6 H_2O$ entspricht, also, abgesehen vom Wassergehalte, die Zusammensetzung des Serpentins, $3 MgO . 2 SiO_2 . 2 H_2O$, zeigt.

Zur Trennung des Calciums von Strontium und Baryum soll man nach J. Dupasquier [7]) das Gemenge der Sul-

[1]) Compt. rend. 120, 91. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 421. — [3]) Compt. rend. 120, 320. — [4]) Chem. News 72, 310; Chem. Zeitg. 20, 9. — [5]) Compt. rend. 120, 678. — [6]) Chem. Zeitg. 19, 450. — [7]) Bull. soc. chim. 13, 678.

fate mit Kaliumtartrat bei Gegenwart von Ammonsulfat behandeln; hierbei wird nur das Sulfat des Calciums in Tartrat verwandelt, das sich dann in verdünnten Mineralsäuren löst.

Wie früher für das Baryum [1]), hat Th. W. Richards [2]) nun auch für das Strontium eine Revision der Atomgewichtsbestimmung vorgenommen. Der vorliegende erste Theil der sehr sorgfältig ausgeführten und gründlichen Untersuchung berichtet über das Atomgewicht des Strontiums, wie es sich aus der Analyse des Bromids ergiebt.

Es ergab sich aus dem Verhältnifs:

$SrBr_2$: 2 Ag	Reihe	I,	Sr	= 87,644
„ „	„	II,	„	= 87,663
„ „	„	III,	„	= 87,668
„ 2 AgBr	„	IV,	„	= 87,660
„ „	„	V,	„	= 87,659
	Mittel		Sr	= 87,659

Die nahe Uebereinstimmung dieser Zahlen läfst auf die grofse Genauigkeit der Ausführung des experimentellen Theiles der Arbeit schliefsen. Der Verfasser selbst hält den Mittelwerth ohne Reihe I, Sr = 87,663 (O = 16) für den richtigen. Es ergiebt dies eine Erhöhung des seither angenommenen Atomgewichtes um 0,14 Einheiten oder 0,16 Proc. des Werthes. Setzt man mit Morley O = 15,88, so wird Sr = 87,01, also nahezu eine ganze Zahl.

Die Einschliefsung von Baryumchlorid durch Baryumsulfat bei der Fällung des letzteren studirten Th. W. Richards und H. G. Parker [3]) näher und stellten namentlich den Einflufs der Versuchsbedingungen auf die Gröfse dieser Fehlerquelle fest. Begünstigt wird das Niederreifsen von Baryumchlorid durch stärkere Concentrationen der Lösung, die Anwesenheit von viel freier Salzsäure und den Zusatz des löslichen Sulfates zur Chlorbaryumlösung statt umgekehrt. Vermeidet man diese ungünstigen Factoren möglichst, so kann der Fehler so gering werden, dafs er durch die Löslichkeit des Baryumsulfats compensirt wird; bei ganz genauen Analysen kann auch das Chlor im Niederschlage bestimmt und die entsprechende Menge Chlorbaryum in Abzug gebracht werden.

Die Einwirkung von Magnesiummetall auf die Oxyde der eigentlichen Erdalkalimetalle liefert nach L. Maquenne [4]) letztere in fein vertheilter Form, in welcher sie zur Absorption des Stickstoffs der Luft sehr geeignet sind.

---

[1]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 63 und 4, 87. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 253. — [3]) Ibid. 8, 413. — [4]) Compt. rend. 121, 1147.

Familie II, Nebengruppe: Zn, Cd, Hg.

Ueber Zink liegen mehrere, theilweise sehr eingehende Arbeiten vor. So namentlich die ausführlichen Untersuchungen von F. Mylius und O. Fromm[1]. Es gelang denselben, ein Zink zu erhalten, das höchstens noch $^1/_{10000}$ Theil Verunreinigungen enthielt. Dabei wurde auch die Beobachtung gemacht, dafs die Bildung des „schwammförmigen" Zinks unter Mitwirkung von Sauerstoff stattfindet.

Zur Reinigung des Zinks von einem Gehalt an Schwefel und Kohlenstoff kann nach Robert Funk[2]) mit Vortheil die Thatsache benutzt werden, dafs diese Stoffe in metallischem Zink nicht merklich löslich sind, so dafs sich letzteres durch wiederholtes Schmelzen und Filtriren durch Asbestfilter von beigemengtem Schwefelzink und Kohle befreien läfst. Es gelang dem Verf., Kohlenstoff noch in einer Verdünnung von 1:100000, Schwefel aber in einer solchen von 1:10 Millionen nachzuweisen, wobei der Schwefel als Schwefelwasserstoff verflüchtigt und mit Hülfe von salzsaurem p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid nach Emil Fischer als Methylenblau erkannt wurde. Das Verfahren eignet sich auch als colorimetrisches zur quantitativen Bestimmung.

Das Atomgewicht des Zinks wurde von Th. W. Richards und E. F. Rogers[3] neu bestimmt und zwar durch Analyse von Zinkbromid. Aus der Beziehung

$$ZnBr_2 : 2\,Ag \text{ ergab sich } Zn = 65{,}402,$$
$$\text{aus } ZnBr_2 : 2\,AgCl \;\text{„} \quad \text{„} \quad = 65{,}406,$$

im Mittel also Zn = 65,404 oder rund 65,40 (O = 16) und Zn = 64,913 (O = 15,88).

Richard Lorenz[4] hat bei Vorstudien über die Elektrolyse geschmolzener Salzgemische ein Verfahren zur getrennten Ausbringung von Zink und Blei in einem Procefs ausgearbeitet, das sich auf die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride der beiden Metalle gründet. Es zeigte sich, dafs auch complicirtere Mischungen in der Weise elektrolytisch zerlegt werden können, dafs die darin vorhandenen Metalle eines nach dem anderen, also in Fractionen, vom Strome geschmolzen ausgebracht werden. Zunächst scheidet sich bei der Elektrolyse des Chlorzinks ein mit den elektronegativeren Metallen verunreinigter Zinkregulus ab, von dem das noch unzersetzte Chlorzink abgegossen wird; dieses liefert nun reines Zink.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 144. — [2]) Ibid. 11, 49. — [3]) Ibid. 10, 1. — [4]) Ibid. 10, 78.

Sehr leicht läfst sich Bleichlorid elektrolysiren, weniger gut Cadmiumchlorid, weil ein Theil des Metalls als brauner Dampf erhalten wird, vielleicht auch ein Chlorür entsteht. Auch Silber und Kupfer können vor dem Zink durch fractionirte Elektrolyse erhalten werden.

Die Umwandlung des gefällten schleimigen Zinksulfids in die dichtere krystallinische Modification wird nach den Untersuchungen von A. Villiers[1]) durch Alkalien verzögert, d. h. die Umwandlungstemperatur wird hinaufgerückt, während Salze, namentlich Chlorammonium, dieselbe begünstigen.

Bei der acidimetrischen Bestimmung anorganischer Zinksalze hat L. Barthe[2]) die Wahrnehmung gemacht, dafs beim Zinksulfat mit Phenolphtaleïn als Indicator der Umschlag der Färbung schon eintrat, wenn erst $^4/_5$ der Säure neutralisirt waren, was er durch Annahme eines basischen Salzes $(ZnO)_4SO_4Zn$ erklärt. Lescoeur[3]) kann die Beobachtung nicht bestätigen und hat in dieser Weise stets die gesammte an Zink gebundene Säure gefunden.

Zur Chemie des Quecksilbers ist zunächst zu bemerken, dafs die Frage nach dem Molekularzustand des Calomeldampfes immer noch nicht entschieden ist. Gegenüber den Versuchen von Victor Meyer und W. Harris im Vorjahre[4]) bemerkt M. Fileti[5]), dafs die Formel Hg_2Cl_2 unzulässig sei, weil in diesem Falle nur bei ganz vollständiger Dissociation $Hg + HgCl_2$ die Dampfdichte den beobachteten Werth 8,14 zeigen könnte, jede unvollständige Dissociation aber Werthe zwischen 8,14 und 16,28 ergeben müfste, die jedoch nie beobachtet wurden.

Victor Meyer[6]) erwidert hierauf, indem er an seinen Versuchen festhält und namentlich die Ansicht Fileti's bestreitet, dass die Dampfdichte durch Zusatz eines der Dissociationsproducte hätte vergröfsert werden müssen.

Cyanhaltige Doppelsalze des Quecksilbers und Silbers hat F. W. Schmidt[7]) aus Quecksilbercyanid und Silbernitrat erhalten. Während die beiden Salze für sich gemischt die Verbindung $Hg(CN)_2 . AgNO_3 . 2H_2O$ liefern, erhält man bei Anwendung einer ammoniakalischen Lösung des Quecksilbercyanids ammoniakfreie, aber complicirt zusammengesetzte basische Doppelverbindungen.

Mercurisalze werden nach L. L. de Koninck[8]) durch Alkalinitrite nicht gefällt, Mercurosalze dagegen geben mit

[1]) Compt. rend. 120, 188. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 82. — [3]) Ibid. [3] 13, 280; s. a. Barthe's Erwiderung, ibid. 472. — [4]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 88. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 197; Gazz. chim. ital. 25, 88. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 364. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 418. — [8]) Chem. Zeitg. 19, 750.

dem genannten Reagens einen Niederschlag von metallischem Quecksilber, während gleichzeitig Mercurisalz in reichlicher Menge gebildet wird, jedenfalls in Folge freiwilliger Zersetzung eines primär gebildeten Mercuronitrits:



$$Hg_2(NO_2)_2 = Hg(NO_2)_2 + Hg.$$

Familie III, Hauptgruppe: B, Al, Sc, Y, La, Yb.

Von Arbeiten über Bor ist die Darstellung des Eisenborids durch Moissan[1]) zu erwähnen. Er erhielt dasselbe sowohl durch Einwirkung von Bortrichlorid auf metallisches Eisen in Rothgluth, wie durch directe Vereinigung von Bor und Eisen im Wasserstoffstrome bei 1100 bis 1200° oder besser in der Hitze des elektrischen Ofens. Das Boreisen bildet graugrüne Krystalle vom spec. Gew. 7,15 bei 18° und der Formel BFe. Bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich indifferent, wird es in der Wärme von Sauerstoff, den freien Halogenen, Schwefel, Phosphor u. a. m. lebhaft angegriffen.

Die Wirkung des amalgamirten Aluminiums als neutrales Reductionsmittel haben Hans Wislicenus und Ludw. Kaufmann[2]) zum Gegenstande eingehenderer Untersuchung gemacht.

Das oberflächlich amalgamirte Metall zersetzt Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwickelung: $Al + 3HOH = Al(OH)_3 + 3H$. Diese Zersetzung geht nun, wie die Verf. durch Versuche darthaten, auch vor sich, wenn das Wasser nur in geringen Mengen (als „Feuchtigkeit") in anderen Flüssigkeiten vorhanden ist, wie im sogenannten „absoluten" Alkohol und Aether. Es eignet sich daher das amalgamirte Aluminium zur vollständigen Befreiung dieser Flüssigkeiten von den letzten Resten des Wassers. Bei Reduction organischer Körper vermag es nicht nur das Natriumamalgam zu ersetzen, sondern ist auch als völlig neutrales Reductionsmittel für eine Anzahl von Reactionen besonders geeignet.

Die Darstellung des Amalgams geschieht in einfachster Weise durch Anätzen der entölten Aluminiumspäne mit Natronlauge und nachherige Behandlung mit halbprocentiger Sublimatlösung.

Bezüglich der Salze des Aluminiums ist ein Versuch von L. M. Dennis[3]) zu erwähnen, wonach das wasserhaltige krystallisirte Aluminiumchlorid, $AlCl_3 . 6H_2O$, am leichtesten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die stark salzsaure Lösung erhalten wird, sowie Untersuchungen von E. Schlum-

---

[1]) Compt. rend. 120, 173. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1323. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 339.

berger[1]) über basische Aluminiumsalze, die zur Darstellung sehr säurearmer Verbindungen, wie $Al_4SO_4(OH)_{10}$ und $Al_6O_4(OH)_{10}$ $.HCl$, führten.

Für Yttrium liegen zwei neue Atomgewichtsbestimmungen vor.

Harry C. Jones[2]) erhielt mit einem, nach der Methode von Rowland (durch Fällen der begleitenden Erden mit Ferrocyankalium) gereinigten Material, durch Ueberführung des Oxydes in das Sulfat und umgekehrt den Mittelwerth Y = 88,95 (O = 16) oder 88,75 (O = 15,96). Dieser letztere Werth ist also nur wenig niedriger als der 1882 von Cleve gefundene, Y = 88,88. Hierzu bemerkt jedoch P. Delafontaine[3]), dafs frühere Versuche von ihm selbst, wie von Berlin und Mendelejeff erheblich niedrigere Werthe (87 bis 87,9) ergeben hätten und auch eine neuerdings wiederholte Bestimmung habe ihm wieder nur Y = 87,3 (O = 16) ergeben. Er vermuthet, dafs auch die scandiumfreie weisse Yttererde noch keine einheitliche Verbindung ist; jedenfalls ist die Frage nach der Gröfse des Atomgewichtes des Yttriums noch nicht entschieden.

Aus

Familie III, Nebengruppe: Ga, In, Tl

liegen keine Arbeiten vor.

Familie IV, Hauptgruppe: C, Si, Ti, Zr, Ce, Th.

Die Chemie des Kohlenstoffs und insbesondere jene der interessanten Carbide hat auch im abgelaufenen Jahre wieder manchen werthvollen Zuwachs zu verzeichnen.

So hat J. Violle[4]) den Siedepunkt des Kohlenstoffs berechnet und findet ihn zu 3600°.

Moissan[5]) hat gefunden, dafs nur jene Graphite die Fähigkeit der Quellbarkeit mit Salpetersäure zeigen, die sich bei hoher Temperatur aus geschmolzenen Metallen abgeschieden haben, dafs dagegen Graphite, die lediglich durch Einwirkung von Hitze aus anderen Varietäten des Kohlenstoffs entstanden sind, die Eigenschaft des Aufquellens nicht besitzen. Die eisenreiche Asche der natürlichen quellbaren Graphite läfst auf deren Abscheidung aus geschmolzenen Eisenmassen schliefsen.

Ein Berylliumcarbid erhielt P. Lebeau[6]) durch Erhitzen des Oxydes mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen in Form gelber

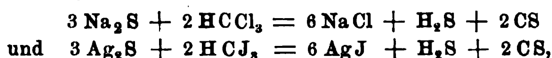
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 41. — [2]) Amer. Chem. Journ. 17, 154. — [3]) Chem. News 71, 243. — [4]) Compt. rend. 120, 868. — [5]) Ibid. 120, 17. — [6]) Ibid. 121, 496.

Kryställchen vom spec. Gew. 1,9, die Quarz ritzten. Mit Wasser zersetzten sie sich in Berylliumhydroxyd und Methan. Aus der Formel der Verbindung, C_3Be_4, zieht der Verfasser den sehr anfechtbaren Schlufs der Dreiwerthigkeit des Berylliums überhaupt, der denn auch von L. Henry[1]) mit Recht bekämpft wird.

Carbide der seltenen Erden, speciell solche des Ce, Y, La, Nb, hat O. Pettersson[2]) dargestellt und zwar durch Erhitzen der mit Kohle gemengten Oxyde im Kohletiegel mittelst des elektrischen Flammenbogens. Dieselben sind nach der allgemeinen Formel RC_2 oder R_2C_4 zusammengesetzt und stellen graue, auf dem frischen Bruche messing- bis goldgelbe krystallinische Massen dar, die sich mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Hydroxyde und stürmischer Entwickelung von Kohlenwasserstoffen zersetzen. Durch Ueberleiten von Salzsäuregas bei Rothgluth lassen sich aus ihnen leicht die wasserfreien Chloride erhalten, was für die Trennung und Reindarstellung der seltenen Erdmetalle von Bedeutung werden kann.

Versuche zur Darstellung des bis jetzt nicht bekannten, dem Kohlenoxyd entsprechenden Kohlenmonosulfids hat A. Denninger[3]) angestellt. Beim Erhitzen von Chloroform mit Natriumsulfid oder auch von Jodoform mit Silbersulfid im Einschmelzrohre auf 130° scheint sich dasselbe zwar zu bilden, gemäfs den Gleichungen:



$$3\,Na_2S + 2\,HCCl_3 = 6\,NaCl + H_2S + 2\,CS$$
und $$3\,Ag_2S + 2\,HCJ_3 = 6\,AgJ + H_2S + 2\,CS,$$

doch konnte das entstandene Gas nicht analysenrein erhalten werden; in der Kältemischung verdichtete es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die jedoch noch stark mit Schwefelkohlenstoff verunreinigt war.

Carbonylchlorobromid, COClBr (Sdp. 35 bis 37°), und Carbonyldibromid, $COBr_2$ (Sdp. 63 bis 66°), erhielt A. Besson[4]) durch Erhitzen von Phosgen mit Bortribromid im Einschmelzrohre auf 150°.

Untersuchungen von A. Lieben[5]) über die Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur haben ergeben, dafs eine solche in der That bewirkt werden kann und zwar, unabhängig vom Licht, durch nascirenden Wasserstoff; es tritt dieselbe jedoch nicht ein bei freier Kohlensäure in wässeriger Lösung, sondern nur in Lösungen von Bicarbonaten der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle (mit Ausnahme des Magnesiums). Als einziges Reductionsproduct tritt hierbei Ameisensäure auf.

---

[1]) Compt. rend. **121**, 600. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2419. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **51**, 347. — [4]) Compt. rend. **120**, 190. — [5]) Monatsh. f. Chem. **16**, 211.

Zur Darstellung des Siliciums macht Vigouroux[1]) ausführlichere Mittheilungen. Zur Reduction der Kieselsäure durch Magnesium wird ein Verhältnifs von 180 g Quarzpulver auf 144 g Magnesium unter Zusatz von 81 g Magnesiumoxyd empfohlen. Leicht soll auch die Reduction mit Aluminium gelingen, wenn die Verhältnisse der Umsetzungsgleichung



$$3\,SiO_2 + 4\,Al = 2\,Al_2O_3 + 3\,Si$$

entsprechend gewählt werden. Die Reaction geht schon bei 800° vor sich; wendet man die Hitze des elektrischen Ofens an, so wird das Silicium als geschmolzener Regulus erhalten. Auch Moissan[2]) erhielt beim Zusammenschmelzen von Bergkrystall und Kohle im elektrischen Ofen neben fast farblosem, krystallinischem Siliciumcarbid schwarze glänzende Siliciumkrystalle und einzelne Kügelchen von geschmolzenem Silicium. Das amorphe Silicium ist nach Vigouroux[3]) ein braunes Pulver vom spec. Gew. 2,35, das im elektrischen Ofen leicht schmilzt und sich mit Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet.

Silicide von Schwermetallen sind von Moissan[4]) und von Vigouroux[5]) dargestellt worden und zwar durch Erhitzen der Metalle mit pulverförmigem Silicium in einem Wasserstoffstrome. Die Vereinigung findet noch unterhalb der Schmelztemperatur des betreffenden Metalles statt. Die erhaltenen Siliciummetalle des Chroms, Eisens, Nickels und Kobalts entsprachen sämmtlich der Formel SiM_2, enthalten also ihr Metall in der Oxydulform; es sind krystallinische Körper von metallischem Aussehen und einem spec. Gew. von etwa 7, die von Fluorwasserstoffsäure und Königswasser angegriffen werden, im Allgemeinen aber sehr beständig sind. Ein Titansilicid, Ti_2Si, erhielt L. Levy[6]) aus Titanchlorid und Silicium in Krystallen.

Zur Aufschliefsung von Silicaten soll man nach P. Jannasch[7]) vortheilhaft an Stelle von Natriumkaliumcarbonat reines Bleicarbonat verwenden können; die Wasserbestimmung geschieht zweckmäfsig durch Schmelzen mit entwässertem Borax[8]).

Ein annähernd reines Titanmetall erhielt Moissan[9]) durch Erhitzen von Titansäure mit Kohle im Kohletiegel des elektrischen Ofens. Das zunächst neben Titannitrid, Ti_2N_2 (spec. Gew. = 5,18), und einem blauen Oxyde des Titans erhaltene Metallcarbid, TiC, wurde durch nochmaliges Schmelzen mit Titansäure auf 2 Proc. Kohlenstoff heruntergebracht. Das beobachtete specifische Gewicht dieses Titans (= 4,87) erscheint etwas hoch, da das Atomvolumen dann

[1]) Compt. rend. 120, 94; ibid. 1161. — [2]) Ibid. 120, 1393. — [3]) Ibid. 120, 367. — [4]) Ibid. 121, 621. — [5]) Ibid. 121, 686. — [6]) Ibid. 121, 1148. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 364. — [8]) Ibid. 8, 352. — [9]) Compt. rend. 120, 290.

10,2, also nur wenig höher als das des Vanadins, 9,3, wird, wodurch in das betreffende Curvenstück ein Knick kommt; möglich ist auch, dafs letztere Gröfse etwa um eine Einheit zu hoch gefunden ist.

Der sehr dankenswerthen Aufgabe einer erneuten Untersuchung der seltenen Erden, speciell der Ceritmetalle, hat sich P. Schützenberger[1]) unterzogen. Zunächst ergaben Atomgewichtsbestimmungen mit gereinigtem Cer aus verschiedenen Fractionen Werthe, die zwischen 135,2 und 139,4 lagen, bei weiterer Trennung jedoch ergab sich für Cer ein Atomgewicht von nahezu 137,5; für Didym wurde im Maximum 143,5 gefunden. Das Lanthan wurde in mindestens zwei Erden zerlegt, deren Metalle ein Atomgewicht von 138, bezw. 135 zeigten.

Schützenberger präcisirt seine Benennungsweise dieser Erden in folgenden Punkten:

1. Erden der Cergruppe. Hierhin gehören alle Erden, welche mit Kaliumsulfat Doppelsalze bilden, die in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat unlöslich sind.

2. Oxyde des Cers heifsen die Oxyde dieser Erden, die in Dioxyde, MO_2, übergeführt werden können und deren ungefärbte Salze keine Absorptionsstreifen zeigen.

3. Oxyde des Didyms geben mehr oder weniger intensiv rosa gefärbte Salze, deren Lösungen die Absorptionsstreifen des Didyms zeigen, und deren geglühte Oxyde der Formel M_2O_3 entsprechen.

4. Oxyde des Lanthans. Die Salze sind farblos, zeigen keine Absorptionsstreifen, und die geglühten Oxyde, der Formel M_2O_3 entsprechend, zerfallen an feuchter Luft.

Als Trennungsmethode wurde namentlich das von Debray vorgeschlagene Schmelzen der Nitrate mit Salpeter bei 400 bis 460°, aufserdem aber auch die fractionirte Krystallisation der Sulfate und Doppelsulfate angewendet.

Familie IV, Nebengruppe: Ge, Sn, Pb.

Während auch dieses Jahr zur Chemie des Germaniums keine neuen Beiträge gebracht hat, liegen über Zinn und Blei verschiedene Mittheilungen vor.

So empfiehlt C. Engels[2]), bei der elektrolytischen Bestimmung des Zinns einen Zusatz von Hydroxylamin zu machen. Es soll hierdurch die Bildung und Abscheidung von Zinnsäure verhindert werden, so dafs aus einer mit Hydroxylamin, Ammoniumacetat und Weinsäure versetzten Lösung sich das Zinn bei

---

[1]) Compt. rend. 120, 663, 962, 1143. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3187.

60 bis 70° in Mengen bis zu 0,4 g binnen drei Stunden spiegelblank und silberglänzend abscheidet.

Zur Darstellung des Zinntetrabromids läfst man nach Rich. Lorenz[1]) am bequemsten das Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf compacte Stücke Zinn auftropfen. Das Product wird, nach Verjagen des freien Broms durch Erwärmen, sofort rectificirt. Ebenso ist bei der Darstellung von Zinntetrachlorid das übliche Erhitzen des Zinns zum Schmelzen nach Lorenz[2]) durchaus nicht erforderlich, sondern es genügt, das Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur auf Zinngranalien einwirken zu lassen, die sich in einem mit Rückflufskühler versehenen hohen Glasgefäfse (weites Glasrohr) befinden.

Untersuchungen des gleichen Autors[3]) über die beiden Modificationen der Zinnsäure weisen darauf hin, dafs die Verschiedenheit derselben nicht in einem abweichenden Wassergehalte, sondern in anderen Ursachen begründet sein mufs.

Bei der elektrolytischen Bestimmung des Bleies liegen nach A. Kreichgauer[4]) die Bedingungen für die Erzielung eines fest haftenden, dichten Niederschlages hauptsächlich in der Gleichheit der Flächendichte und in der Beseitigung der an der Kathode entstehenden schädlichen Gase durch eine geeignete Form der Elektroden. Bei der Analyse des Bleiglanzes verdient die elektrolytische Methode den Vorzug vor der Fällung mit Brom aus alkalischer Lösung, da nach letzterem Verfahren die Resultate um etwa 0,3 Proc. zu hoch ausfallen.

Verbindungen des Bleijodids mit anderen Metalljodiden, sowie organischen Jodiden hat A. Mosnier[5]) dargestellt. Die von ihm erhaltenen Körper entsprachen in ihrer Zusammensetzung den Typen $3 PbJ_2 . 4 M'J$; $PbJ_2 . 2 M'J$; $2 PbJ_2 . M''J_2$, worin $M' = Li$, Na, K, NH_4, $N(CH_3)_4$, $N(C_2H_5)_4$, $N(C_6H_5)H_3$ war. Dieselben enthielten meist noch Krystallwasser. Das von Johnson früher aus alkoholischen Lösungen von Kaliumtrijodid und Bleizucker erhaltene schwarze Salz ist nach H. L. Wells[6]) $5 Pb(C_2H_3O_2)_2$ $3(KJ.J_2)$, während aus der wässerigen Lösung beider Salze ein gleichfalls schwarzes Salz der Formel $Pb_2J_5(OH)_2$ erhalten wird.

Ein Orthonitrat des Bleies soll nach J. B. Senderens[7]) sich bei der Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösungen bilden. Dasselbe stellt bündelig oder strahlig angeordnete schöne Krystalle dar, deren Zusammensetzung der Formel $4(NO_4HPb) . H_2O$ entspricht; dieselben sind also dem (secundären) Bleiorthophosphat PO_4HPb analog.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **9**, 365. — [2]) Ibid. **10**, 44. — [3]) Ibid. **9**, 369. — [4]) Ibid. **9**, 89. — [5]) Compt. rend. **120**, 444. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **9**, 304. — [7]) Bull. soc. chim. [3] **11/12**, 1165.

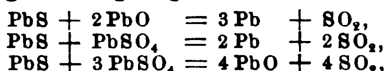
Beim Erhitzen von Bleinitratlösungen auf 300° im Rohre, sowie bei theilweiser Fällung solcher Lösungen mit Ammoniak erhielt M. Athanasesco[1]) stets das schon bekannte basische Nitrat $PbNO_3(OH)$, wogegen überschüssiges Ammoniak bei längerer Einwirkung ein Salz $N_2O_5 . 4PbO . 2H_2O$ lieferte.

Zu den zahlreichen schon früher dargestellten Producten der Einwirkung von metallischem Blei auf Bleinitrat und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat hat Fr. Peters[2]) noch neue erhalten, so dafs deren Zahl nun auf 28 gestiegen ist. Die Untersuchung hat jedoch ergeben, dafs sie sich trotz ihrer Mannigfaltigkeit auf einige einfache Formen zurückführen lassen, die ihrerseits wieder als mehr oder minder vollständige Combinationen von $Pb(NO_3)_2$, $Pb(NO_2)_2$, PbO und $Pb(OH)_2$ erscheinen.

Ein Metaplumbat des Calciums, $CaPbO_3$, erhielt G. Kafsner[3]) durch vorsichtiges Erhitzen des Orthoplumbates, $Ca_2PbO_4 . 4H_2O$, als hellbraunes Pulver. Zur gleichen Verbindung gelangten B. Grützner und M. Höhnel[4]) auf etwas anderem Wege, nämlich durch Digestion des Orthoplumbates mit Natriumsuperoxyd. Das erhaltene Product $CaPbO_3 . 4H_2O$ war jedoch ein weifses Pulver; beim Behandeln mit Silbernitrat lieferte es Silbermetaplumbat.

Aus dem schon früher dargestellten[5]) Calciumdiplumbat, $CaH_2Pb_2O_6$, erhielt Kafsner[6]) durch vorsichtiges Erhitzen ein Calciumtetraplumbat, $Ca_2H_2Pb_4O_{11} = Ca_2PbO_4 . 3PbO_2 . H_2O$ oder auch $2CaPbO_3 . 2PbO_2 . H_2O$.

Der Schmelzpunkt des Bleiglanzes liegt zwar bei 935°, es besitzt diese Verbindung aber nach A. Lodin[7]) eine recht erhebliche Dampftension, so dafs bei 860° schon Verflüchtigung ohne Schmelzung eintritt. Die Richtigkeit der für den metallurgischen Procefs der Bleigewinnung angenommenen Formelgleichungen



$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2,$$
$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2,$$
$$PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2,$$

kann Mosnier auf Grund sorgfältiger quantitativer Versuche vollständig bestätigen.

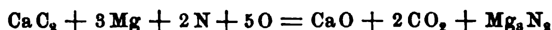
Familie V, Hauptgruppe: N, P, As, Sb, Bi.

Ueber anorganische Verbindungen des Stickstoffs liegen auch in diesem Jahre zahlreiche Arbeiten vor, die zum Theil als Fortsetzung früherer Veröffentlichungen der Verfasser auf diesem Gebiete erscheinen.

1) Bull. soc. chim. [3] 13, 175. — 2) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 116. — 3) Arch. Pharm. 233, 501. — 4) Ibid. 233, 512. — 5) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 101. — 6) Arch. Pharm. 233, 501. — 7) Compt. rend. 120, 1164.

Die Zersetzung stickstoffwasserstoffsaurer Salze wurde von A. Peratoner und G. Oddo[1]) an einigen Fällen näher untersucht und zwar ausgehend von der Ueberlegung, dafs sich hierbei möglicherweise das Polymere N_8 bilden könne, das identisch mit Argon sein müfste, falls die von manchen Seiten geäufserte Vermuthung, dieses sei ein dreifach polymerisirter Stickstoff, richtig wäre. Sowohl bei der Elektrolyse der Lösungen, wie bei der trockenen Zersetzung durch Explosion wurde jedoch stets nur gewöhnlicher Stickstoff erhalten.

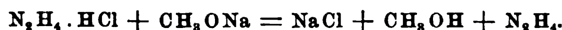
Ein Gemisch von Calciumcarbid und Magnesium liefert nach A. Rossel[2]) beim Erhitzen an der Luft Magnesiumnitrid, da eine Umsetzung nach der Gleichung:



$$CaC_2 + 3Mg + 2N + 5O = CaO + 2CO_2 + Mg_3N_2$$

eintritt. Entsprechend lassen sich Nitride des Zinks, Eisens und Kupfers erhalten.

Im Anschlufs an seine Arbeiten über Hydroxylamin[3]) hat C. A. Lobry de Bruyn[4]) Studien über das Hydrazin in Angriff genommen. Das freie Hydrazin erhielt er, analog wie früher das Hydroxylamin aus seinem Chlorhydrat und Natriummethylat, durch Zersetzung von salzsaurem Hydrazin mittelst Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung:



$$N_2H_4 . HCl + CH_3ONa = NaCl + CH_3OH + N_2H_4.$$

Auch durch Erhitzen des Hydrates mit Baryumoxyd und Abdestilliren unter vermindertem Druck läfst sich die freie Base gewinnen.

Das freie Hydrazin ist eine bei 113,5° (bei 761 mm Druck) unzersetzt siedende Flüssigkeit, die unter 0° fest wird und dann bei + 1,4° wieder schmilzt; das specifische Gewicht beträgt bei 23° etwa 1,003. Es ist nicht explosiv und zersetzt sich selbst bei 300° noch nicht.

Bei Darstellung des Hydrazinhydrates aus dem Sulfat und Kali kann man nach neueren Erfahrungen von Lobry de Bruyn[5]) sich zur Destillation der Lösung auch gläserner Apparate an Stelle der silbernen bedienen, wenn man den Druck auf etwa 100 bis 150 mm erniedrigt, in welchem Falle das Glas nicht angegriffen wird. Das Hydrazinhydrat siedet unter einem Druck von 26 mm bei 47° und zersetzt sich auch bei stundenlangem Kochen nicht. Mit Sauerstoff setzt es sich quantitativ ohne Volumänderung um nach der Gleichung:



$$N_2H_4 . H_2O + O_2 = N_2 + 3H_2O.$$

[1]) Gazz. chim. ital. 25, [2], 13. — [2]) Compt. rend. 121, 941. — [3]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 76. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3085. — [5]) Ibid. 28, 3086.

Ein saures Sulfat des Hydroxylamins, $NH_2OH.H_2SO_4$, erhielt Ed. Divers[1]) aus dem Chlorhydrat und der berechneten Menge Schwefelsäure in langen, zerfliefslichen Prismen.

Zur quantitativen Bestimmung von Stickstoffoxydul empfiehlt G. T. Kemp[2]), das mit einem Ueberschufs von Kohlenoxyd gemischte Gas durch Ueberleiten über eine glühende Platinspirale zu verbrennen und das entstandene Kohlendioxyd in Absorptionsgefäfsen mit Kalihydrat aufzufangen.

Ueber die Reduction von Stickoxydul und Stickoxyd durch Metalle und die Natur der dabei gebildeten Producte haben P. Sabatier und J. B. Senderens[3]) umfangreiche Untersuchungen angestellt.

Hiernach wird Stickoxydul durch gewisse Metalle, wie Eisen, Zink, Cadmium, Magnesium, bei Gegenwart von Wasser reducirt und zwar bildet sich hierbei in der Hauptsache Stickstoff und nicht, wie vielfach angenommen wurde, Ammoniak, das nur in untergeordneter Menge auftritt. Stickoxyd erleidet unter gleichen Verhältnissen zunächst eine Reduction zu Stickoxydul und Stickstoff, die annähernd nach der Gleichung verläuft:



$$6\,NO + 3\,Fe = 2\,N_2O + N_2 + Fe_3O_4.$$

Später tritt die Menge des Stickoxyduls immer mehr zurück zu Gunsten des Stickstoffs, und schliefslich bleibt, wie beim Oxydul, ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff nebst wenig Ammoniak.

Auch die Einwirkung von Stickoxydul auf Metalle und Metalloxyde bei erhöhter Temperatur ist von den Verff.[4]) untersucht worden, in ähnlicher Weise, wie dies vor einiger Zeit von F. Emich[5]) für Stickoxyd und Metalle geschehen ist. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 200 und 500°; die Ergebnisse sind nachstehend mit den für Stickoxyd und Luft ermittelten verglichen:

	N_2O:	NO:	NO_2:	Luft:
Pb	PbO	PbO	Bas. Nitrat	PbO u. Pb_3O_4
Fe	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	Fe_2O_3
Co	CoO	CoO	Co_4O_5	Co_3O_4
Ni	NiO	NiO	NiO	NiO
Cu	Cu_2O	Cu_2O	CuO	CuO
MnO	Mn_3O_4	Mn_3O_4	Mn_2O_3	Mn_2O_3
Mo_2O_3	MoO_2	MoO_2	MoO_2 u. MoO_3	MoO_3
UO_2	UO_2 od. U_2O_5	U_2O_5	Bas. Nitrat	U_3O_8
V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_5	VO_2 u. V_2O_5
WO_2	W_2O_5	W_2O_5	W_2O_5 u. WO_3	W_2O_5 u. WO_3
Sn	SnO_2	SnO_2	SnO_2	SnO_2
Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O	CuO	CuO

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 226. — [2]) Chem. News **71**, 108. — [3]) Compt. rend. **120**, 618, 1158, 1212. — [4]) Ibid. **120**, 618. — [5]) Vergl. Jahrb. d. Chem. **4**, 105.

Läfst man die concentrirten gemischten Lösungen von Kaliumnitrit und Kaliumcyanid krystallisiren, so scheidet sich ein Doppelsalz, $KCN.KNO_2.\frac{1}{2}H_2O$, aus, das beim Erhitzen auf 400 bis 500° mit betäubendem Knalle explodirt, wie ja auch Nitrate beim Erhitzen mit Cyankalium lebhaft verpuffen. Wird das Gemisch der Lösungen von Nitrit und Cyanid mit einem Ueberschufs von Eisenvitriol versetzt, so resultirt Nitroprussidnatrium in guter Ausbeute (K. A. Hofmann[1]).

Eine Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten ist von F. Gantter[2]) darauf gegründet worden, dafs die hinreichend concentrirte Lösung des Nitrates beim Versetzen mit Schwefelsäure und phosphoriger Säure zu salpetriger Säure reducirt wird, die sich dann mit gleichfalls zugefügtem Chlorammonium in bekannter Weise unter Entwickelung von Stickstoff umsetzt:



$$HNO_2 + NH_4Cl = N_2 + 2H_2O + HCl.$$

Wie leicht ersichtlich, beträgt die Menge des zur Messung gelangenden Stickstoffs das Doppelte der im Nitrat vorhandenen, wodurch die Genauigkeit erhöht wird.

Die Arbeiten aus der Chemie der Phosphorverbindungen schliefsen sich auch in diesem Jahre vielfach an frühere Untersuchungen an.

So hatte J. W. Retgers[3]) im Vorjahre angegeben, dafs sich beim Erhitzen von rothem Phosphor in Wasserstoff die drei Phosphorwasserstoffe bilden. Diese Beobachtung wird nun von verschiedenen Seiten als irrthümlich bezeichnet[4]) und die Selbstentzündlichkeit des entweichenden Wasserstoffs auf einen Gehalt desselben an Phosphordampf zurückgeführt.

Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kalium-, bezw. Natriumammonium in flüssigem Ammoniak erhielt C. Hugot[5]) zunächst die Körper $KP_5.3NH_3$ und $NaP_3.3NH_3$, die beim Erhitzen auf 180° in die Phosphide KP_5 und NaP_3 übergingen. Schon früher wurden von Joannis[6]) auf gleichem Wege Mono- und Trimetallphosphide erhalten.

Halogenhaltige Sulfide des Phosphors beschreibt L. Ouvrard[7]). So erhielt er ein Phosphorjodosulfid, $P_4S_3J_2$, in grofsen goldgelben Prismen vom Schmelzpunkt 106°, ein anderes, $P_2S_2J_2$, in rothen Prismen, und ein drittes, P_2SJ_4, in tiefrothen Krystallen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 259. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 25. — [3]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 107. — [4]) Van de Velde, Bull. Acad. Belg. 29, 400; H. Mc Leod, Chem. News 71, 244 (Corr.); Tischtschenko u. Zawoiko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 238 (Refer.). — [5]) Compt. rend. 121, 206. — [6]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 107. — [7]) Ann. chim. phys. [7] 2, 212.

H. N. Stokes[1]) hat seine Untersuchungen über gemischte Stickstoff-Phosphor-Verbindungen[2]) fortgesetzt. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salmiak wurden eine Anzahl von Körpern der gleichen Zusammensetzung $(PNCl_2)_x$ erhalten. In gröfster Menge entsteht der schon von Liebig entdeckte Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$, der mit Wasser eine Trimetaphosphiminsäure, $P_3N_3O_6H_6$, bildet, d. h. eine dreifach polymerisirte Metaphosphorsäure, $(PO_3H)_3 = P_3O_9H_3$, in welcher drei Sauerstoffatome durch drei NH-Reste ersetzt sind: $P_3O_6(NH)''_3H_3$. Die Säure tritt in ihren Salzen drei- und sechsbasisch auf.

Einem zweiten der erhaltenen isomeren Körper kommt, wie das kryoskopische Verhalten und die Dampfdichte ergaben, die Formel $P_4N_4Cl_8$ zu. Er schmilzt bei 123,5° (corr.) und siedet unzersetzt bei 328,5°. Durch längere Einwirkung von Wasser auf seine ätherische Lösung geht er in eine Säure $P_4N_4O_8H_8 . 2H_2O$ über, die als Tetrametaphosphiminsäure aufgefafst und bezeichnet werden kann, d. h. als eine Tetrametaphosphorsäure, $(PO_3H)_4$ oder $P_4O_{12}H_4$, in der vier Sauerstoffatome durch vier Imidogruppen NH ersetzt sind: $P_4O_8(NH)_4H_4$ oder $[PO.NH.OH]_4$. Die Säure tritt in ihren Salzen zwei-, vier- und achtbasisch auf.

Mit Ammoniak liefert die ätherische Lösung des gewöhnlichen Chlorphosphorstickstoffs, $P_3N_3Cl_6$, ein krystallinisches Chloramid der Formel $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$.

Hypophosphite des Quecksilbers und Wismuths von der Formel $Hg.H_2PO_2.HgNO_3.H_2O$, bezw. $Bi(H_2PO_2)_3.H_2O$ erhielt S. Hada[3]) als weifse krystallinische Pulver.

Von den von Friedel[4]) im Vorjahre entdeckten Thiohypophosphaten oder Sulfophosphiden, $M'_4P_2S_6$, hat L. Ferrand[5]) nun auch die Salze $P_2S_6Zn_2$, $P_2S_6Cd_2$ und $P_2S_6Ni_2$ dargestellt.

Eine neue Polyphosphorsäure, die Triphosphorsäure, $H_5P_3O_{10}$, erhielt Fr. Schwarz[6]) beim Zusammenschmelzen von entwässertem Natriumpyrophosphat mit Natriummetaphosphat im Gebläsefeuer:



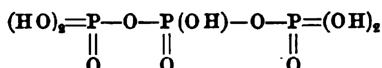
$$Na_4P_2O_7 + NaPO_3 = Na_5P_3O_{10},$$

in Form ihres Natriumsalzes als sehr leicht lösliche, weifse krystallinische Masse von alkalischer Reaction. Von den Pyrophosphaten unterscheiden sich die Alkalisalze der Triphosphate namentlich dadurch, dafs ihre Lösung durch Salze der Schwermetalle, wie Co, Ni, Cu und Zn, nur in ganz concentrirter Lösung und auch da nur unvollständig gefällt wird, während Pyrophosphorsäure unter gleichen Umständen auch aus verdünnten Lösungen eine voll-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 437; Amer. Chem. Journ. 17, 275. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 109. — [3]) Journ. Chem. Soc. 67, 227. — [4]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 108. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 13, 115. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 249.

ständige Abscheidung erleidet. Die freie Säure selbst, aus ihrem Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff frei gemacht, coagulirt zunächst gleich der Metaphosphorsäure die Eiweifslösung, verliert diese Eigenschaft aber bald durch Uebergehen in Pyrophosphorsäure: $2 H_5P_3O_{10} + H_2O = 3 H_4P_2O_7$. Die Constitution der Säure kann etwa durch die Formel



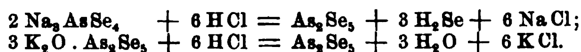
ausgedrückt werden. Von den zahlreichen Doppelsalzen der Säure zeigen mehrere lösliche den Typus $M''Na_3P_3O_{10}$; auf ihrer Bildung beruht wohl die unvollständige Ausfällung der Schwermetalle durch das Natriumsalz der Säure.

Die Arbeiten über Arsen behandeln diesmal vorwiegend die Verbindungen dieses Elementes mit den Elementen der Schwefelgruppe.

W. Spring[1]) untersuchte den Einflufs des Druckes auf ein Hydrat des Arsentrisulfids, $As_2S_3 . 6 H_2O$ (spec. Gew. 1,8806 bei 25,6°), das er durch Fällen einer salzsauren Auflösung von Arsentrichlorid mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des Niederschlages in einem feuchten Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur erhalten hatte. Dasselbe nimmt einen gröfseren Raum ein als die beiden Componenten As_2S_3 und $6 H_2O$ für sich im unverbundenen Zustande. Steigerung des Druckes wird also das Hydrat zur Zersetzung disponiren, da seine Bestandtheile Arsensulfür und Wasser getrennt dem verkleinerten Raume besser entsprechen, als ihre Verbindung. In der That erfolgte bei einem Druck von 6000 bis 7000 Atmosphären in wenigen Augenblicken eine vollständige Zersetzung in wasserfreies, compactes Arsentrisulfid und abfliefsendes Wasser.

Die Verbindungen des Arsens mit Selen sind sowohl von A. Clever und W. Muthmann[2]) wie von Em. Szarvasy[3]) bearbeitet worden.

Die sich vielfach berührenden Untersuchungen lehrten die Bildung des Arsenpentaselenids, das bisher stets durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile auf trockenem Wege erhalten war, auf nassem Wege kennen, nämlich durch Zersetzung der Seleno-, bezw. Selenooxysalze mit Säuren:



$$2 Na_3AsSe_4 + 6 HCl = As_2Se_5 + 3 H_2Se + 6 NaCl;$$
$$3 K_2O . As_2Se_5 + 6 HCl = As_2Se_5 + 3 H_2O + 6 KCl.$$

Das Arsenpentaselenid stellt, auf diese Weise erhalten, ein zartes rothbraunes Pulver dar, das beim Reiben Metallglanz

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 185. — [2]) Ibid. 10, 117. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2654.

annimmt und sich in höherer Temperatur in das Triselenid und Selen zersetzt.

Den Uebergang zwischen Sulfid und Selenid bilden die von Szarvasy dargestellten Verbindungen Arsentriselendisulfid, $As_2Se_3S_2$, und Arsendiselentrisulfid, $As_2Se_2S_3$, beides schwarze bis schwarzrothe Körper, die aus ihren gelben Lösungen in Alkalien wieder durch Säuren in rothen Flocken gefällt werden.

Durch Behandeln des Arsenpentaselenids mit Alkalien, bezw. Alkalisulfiden und Alkaliseleniden, stellten Clever und Muthmann ferner dar:

Kaliumoxyselenoarseniat, $3K_2O.As_2Se_5.10H_2O$;
Kaliumsulfoselenoarseniat, $3K_2S.As_2Se_5.12H_2O$;
Kaliummetaselenoarseniat, $KAsSe_3.2H_2O$;
Natriumoxyselenoarseniat, $3Na_2Se.3Na_2O.As_2O_5.50H_2O$;
Natriumsulfoselenoarseniat, $3Na_2S.As_2Se_5.18H_2O$.

Die entsprechenden Ammoniumsalze konnten dagegen nicht erhalten werden.

Szarvasy erhielt noch das normale

Natriumselenoarseniat, Na_3AsSe_4, und
Natriummonoselenoarseniat, $Na_3AsO_3Se.12H_2O$.

Auch ein Kaliumtriselenid, $K_2Se_3.2H_2O$, sowie ein neues Hydrat des Natriummonoselenids, $Na_2Se.10H_2O$, ist von Clever und Muthmann dargestellt worden.

Die Trennung des Arsens von anderen Elementen behufs quantitativer Bestimmung durch Ueberdestilliren als Arsenchlorür kann nach Versuchen von C. Friedheim und P. Michaelis[1]) auch mit Vortheil in der Weise geschehen, dafs die Reduction mit Methylalkohol statt mit Eisenchlorür bewirkt wird; es empfiehlt sich dies namentlich dann, wenn im Destillationsrückstande noch Eisen oder schwer von Eisen zu trennende Stoffe bestimmt werden sollen. So hat sich die Methode bei der Trennung der Arsensäure von Vanadinsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure als brauchbar erwiesen.

Der qualitative Nachweis von Arsen wird durch die Anwesenheit von Selen sowohl mittelst der Bettendorf'schen wie der Marsh'schen Probe aufserordentlich erschwert; so giebt, wie L. Dawydow[2]) mittheilt, 0,001 g arseniger Säure in Gegenwart von nur 0,018 g seleniger Säure schon keinen Spiegel mehr.

Werden Lösungen von Antimonylkaliumtartrat mit Alkalisalzen verschiedener Säuren versetzt, so treten entweder überhaupt keine Fällungen ein oder doch erst nach einiger Zeit oder bei Temperaturerhöhung. Die Menge derselben hängt, wie

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1414. — [2]) Chem. Zeitg. (Repert.) 19, 70.

J. H. Long[1]) fand, sehr von den Factoren der Masse, Zeit und Temperatur ab; qualitativ bestehen sie fast in allen Fällen aus Antimonhydroxyd.

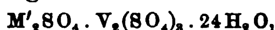
Das beim Behandeln von Antimonpentasulfid mit Kalilauge entstehende Doppelsalz Rammelsberg's, $2K_3SbS_4 . 9H_2O + 2KSbO_3 . H_2O$ fafst L. R. W. Mc Cay[2]) als $K_2HSbO_2S_2 . 2H_2O$, d. h. als secundäres Kaliumorthodisulfoxyantimoniat auf und unterstützt dies u. a. durch Hinweis auf die Beobachtung, dafs $^4/_5$ des Wassers bei 150°, das letzte Fünftel als Constitutionswasser aber erst bei 250 bis 260° entweicht.

Die wenigen neuen Arbeiten über Wismuthverbindungen betreffen nur das Sulfid dieses Elementes. So zeigen Pattison Muir und E. Eagles[3]), dafs beim mäfsigen Erhitzen von Wismuthchlorid und -bromid im Schwefelwasserstoffstrome zunächst die intermediären Verbindungen BiSCl, bezw. BiSBr als grauröthliche, krystallinische Salze entstehen, die erst bei voller Rothgluth in das normale Sulfid, Bi_2S_3, übergehen. Dieselben bilden sich auch bei der Einwirkung der freien Halogene auf das Sulfid. Aus einer Auflösung von Wismuthsulfid in Kaliumsulfidlösung erhielt A. Ditte[4]) das Doppelsalz $Bi_2S_3 . 4K_2S . 4H_2O$ in röthlichen Rhomboëdern oder, bei Ueberschufs an Wismuthsulfid, eine krystallinische Form dieses letzteren.

Familie V, Nebengruppe: V, Nb, Ta.

Die einzige speciellere Untersuchung über die Elemente dieser Gruppe betrifft das Vanadin.

Es gelang A. Piccini[5]), die Alaune des Vanadintrioxydes darzustellen von der allgemeinen Formel



$$M'_2SO_4 . V_2(SO_4)_3 . 24H_2O,$$

worin M' = K, Rb, Cs, NH_4 und Tl bedeutet. Die Reduction von fünfwerthigem Vanadin zu dreiwerthigem geschah in der Weise, dafs zunächst durch schweflige Säure in schwefelsaurer Lösung zu Dioxyd, VO_2, also vierwerthigem Metall, reducirt und die blaue Lösung des Salzes an der Kathode eines schwachen constanten Elementes weiter in Trioxyd (bezw. Sesquioxyd, V_2O_3) verwandelt wurde. Die concentrirten Lösungen dieser Alaune sind meist grün gefärbt.

Wie im Vorjahre mögen auch diesmal die complexen Säuren und ihre Salze an dieser Stelle Erwähnung finden[6]).

---

[1]) Chem. News 72, 32, 43, 53. — [2]) Amer. Chem. Journ. 17, 770. — [3]) Journ. Chem. Soc. 67, 90. — [4]) Compt. rend. 120, 186. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 106. — [6]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 112.

Während in theoretischer Hinsicht Neues nicht zu erwähnen ist, hat das ohnehin schon so reichliche thatsächliche Material wieder einen nicht unbedeutenden Zuwachs erfahren.

So hat namentlich Wolcott Gibbs[1]) eine Anzahl neuer Salze dargestellt, die u. a. die Platinigruppe PtO_2 als Säurerest enthalten, so z. B. die Platiniwolframate:



$$m WO_3 . PtO_2 . p Na_2O . q H_2O,$$

worin m den Werth 10, 20 und 30, p = 4 bis 15 und q = 23 bis 89 hatte. Aehnlich wurden Platinimolybdate:



$$m MoO_3 . n PtO_2 . p (NH_4)_2O . q H_2O$$

dargestellt. Von Säureresten wurden aufser den genannten auch Au_2O_3, UO_2, SeO_2, SiO_2 eingeführt.

Arth. Rosenheim[2]) hat Doppelverbindungen der Oxalate von Aluminium, Chrom und Eisen mit den Oxalaten der Alkalien dargestellt, die ebenfalls als „complexe" Verbindungen aufgefafst werden können. Dieselben entsprechen in ihrer Zusammensetzung folgenden Typen:

1) $M''' \equiv (OOC - COO)_3 \equiv M'''$;

2) $M''' \equiv (OOC - COOR')_3$;

3) $M'''_2 \overset{OH}{=} (OOC - COOR')_5$;

4) $M''' \overset{OH}{=} (OOC - COOR')_2$;

5) $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} > M''' - (OOC - COOR')$.

Von diesen wurden vom Aluminium alle, vom Chrom die Typen 1, 2, 4 und 5, vom Eisen (Ferriform) 1, 2 und 5 dargestellt. Die betreffenden complexen Säurereste sind um so stärker negativ und die Beständigkeit ihrer Salze um so gröfser, je mehr Hydroxylgruppen der Sesquioxyde durch Oxalsäuregruppen vertreten sind und je weniger das Sesquioxyd an und für sich basischen Charakter hat.

Familie VI, Hauptgruppe: O, S, Se, Te.

Von gröfstem Interesse ist die schon oben (S. 71) erwähnte Neubestimmung des Atomgewichtes des Sauerstoffs, die, von verschiedenen Forschern nach verschiedenen Methoden durchgeführt, eine so nahe Uebereinstimmung der erhaltenen Werthe unter sich und mit früheren zeigt, dafs wohl mit Recht angenommen werden

[1]) Amer. Chem. Journ. 17, 73, 167. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 175.

darf, dafs diese wichtige Constante nunmehr mit grofser Annäherung ermittelt ist [1]).

In erster Linie ist eine grofse, mit Aufbietung ungewöhnlicher Hülfsmittel durchgeführte, mustergültige Untersuchung von Edward W. Morley zu erwähnen. Derselbe [2]) ermittelte zunächst wiederholt die Dichte des gasförmigen Sauerstoffs und Wasserstoffs, sowie das Volumverhältnifs, in welchem sich die beiden Elemente zu Wasser verbinden.

Als Mittel mehrerer Versuchsreihen ergab sich:

Dichte des Sauerstoffs = 1,42900 $\pm$ 0,000034
Dichte des Wasserstoffs = 0,089873 $\pm$ 0,0000034

Volumetrische Zusammensetzung des Wassers:

Sauerstoff : Wasserstoff = 1 : 2,0027 $\pm$ 0,00014
Atomgewicht des Sauerstoffs = **15,879** $\pm$ 0,0012.

Sodann führte Morley [3]) die vollständige Synthese des Wassers durch. Zu diesem Zwecke wurde der Sauerstoff in grofsen Glasballons, der Wasserstoff in Form von Palladiumwasserstoff gewogen und das durch ihre Vereinigung entstandene Wasser in dem zur Wasserbildung (dieselbe erfolgte unter dem Einflusse des elektrischen Funkens) dienenden Eudiometergefäfse zurückgehalten und ebenfalls gewogen. In jedem einzelnen Versuche gelangten 3 bis 4 g Wasserstoff und 26 bis 30 g Sauerstoff zur Wägung und Verbrennung und die zu wägende Wassermenge betrug demnach nicht unter 30 bis 34 g. Im Mittel von 12 Versuchen ergab sich aus dem Gewichte der beiden Gase das Verhältnifs von

Wasserstoff : Sauerstoff = 1 : **15,8792** $\pm$ 0,00032;
(Min. 15,877; Max. 15,882);

in 11 von diesen Versuchen berechnete sich aus dem Verhältnisse des verbrannten Wasserstoffs zu dem gebildeten Wasser:

Wasserstoff : Sauerstoff = 1 : **15,8785** $\pm$ 0,00066
(Min. 15,873; Max. 15,883).

Die drei Werthe stimmen demnach fast ganz genau mit einander überein.

Mittlerweile hat nun auch Julius Thomsen [4]) die Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffs nach einer neuen Methode wiederholt und gelangte zu einem wesentlich anderen Resultate als im Vorjahre [5]). Während er damals aus dem Verhältnisse der

---

[1]) Vergl. Cap. „Physikal. Chemie". — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 87. — [3]) Amer. Chem. Journ. **17**, 267; Chem. News **71**, 263. Ausführliche Abhandlung herausgegeben von der Smithsonian Institution, Washington. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 14. — [5]) Vergl. Jahrb. d. Chem. **4**, 70.

Aequivalentgewichte von Ammoniak und Salzsäure genau die rationelle Beziehung

Wasserstoff : Sauerstoff = 1 : 16

ableitete, fand er nunmehr nach dem gleich näher zu bezeichnenden Verfahren

Wasserstoff : Sauerstoff = 1 : 15,8690 ± 0,0022,

also sehr nahe die gleiche Zahl wie Morley.

Thomsen hatte sich die Aufgabe gestellt, beide Bestandtheile des Wassers dem Gewichte nach zu bestimmen und zwar so, dafs eine Messung oder Wägung derselben in gasförmigem Zustande umgangen wurde.

Er erreichte dies durch folgende sinnreiche Versuchsanordnung. Durch Einwirkung von Kalilauge auf metallisches Aluminium wurde Wasserstoff entwickelt und seine Menge aus dem Gewichtsverluste des Apparates ermittelt. Es ergab sich so, dafs aus je 1 g des verwendeten Aluminiums 0,11190 g Wasserstoff zu erhalten waren. Sodann wurde aus einer gewogenen Menge Aluminium in gleicher Weise Wasserstoff entwickelt und dieser im Apparate selbst in einem Ueberschusse von Sauerstoff verbrannt und das entstandene Wasser zurückgehalten; die Gewichtszunahme des ganzen Apparates giebt die zur Verbrennung erforderte Menge Sauerstoff.

Auf je 1 g gelöstes Aluminium bezw. die daraus entwickelte Menge Wasserstoff wurden 0,88787 g Sauerstoff verbraucht.

Es ist also

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0{,}11190,$$

und

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0{,}88787,$$

mithin

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Wasserstoff}} = \frac{0{,}88787}{0{,}11190} = 7{,}9345,$$

es kommen also im Wasser 7,9345 Thle. Sauerstoff auf 1 Thl. Wasserstoff oder

$$O : H_2 = 7{,}9345 : 1$$

und $$O : H = 15{,}8690 : 1 \pm 0{,}0022.$$

Als wahrscheinlichsten Werth darf man wohl die von Morley gefundene Zahl O = 15,88 annehmen.

Ueber Ozon liegt, abgesehen von der schon oben (S. 78) erwähnten Abhandlung von Brühl über die Constitution desselben, eine Arbeit von Otto Brunck[1]) vor, über die Bildung von Ozon beim Ueberleiten von Sauerstoff über die erhitzten Oxyde gewisser Metalle. So bildet sich, wenn man gewöhnlichen Sauerstoff über

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 222.

Mangansuperoxyd leitet, das auf seine Zersetzungstemperatur erhitzt ist, Ozon, während bei gewöhnlicher Temperatur Mangandioxyd das Ozon mit Leichtigkeit zerstört. Als Erklärung dieser Erscheinung bietet sich die Annahme, dafs in der Wärme zunächst ein noch sauerstoffreicheres Manganoxyd gebildet wird, das dann in Dioxyd und Sauerstoff zerfällt, der zum Theil als Ozon abgespalten wird. Unterstützt wird diese Anschauung durch die Thatsache, dafs auch Mennige, im Sauerstoffstrome erhitzt, Ozon bildet, wobei offenbar intermediär Bleisuperoxyd entsteht. Letzteres giebt, wie der Versuch gezeigt hat, beim Erhitzen im indifferenten Gasstrome in der That einen Theil seines Sauerstoffs als Ozon ab, was Mennige für sich nicht vermag. Aehnlich wie Mangandioxyd und Mennige verhalten sich die Oxyde der Metalle Co, Ni, Ag, Hg, Pb, Cr, U und Au.

Auch über Schwefelverbindungen liegt eine Reihe von Arbeiten vor.

So haben Versuche von C. E. Linebarger[1]) ihm Belege für die Existenz des schon von Guthrie beschriebenen Schwefeljodürs, S_2J_2, geliefert.

Die Sulfide und Polysulfide des Ammoniums hat W. P. Bloxam[2]) eingehender studirt und dabei gefunden, dafs das Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$, sich nur schwer frei von Hydrosulfid darstellen läfst und zwar durch Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak in gasförmigem Zustande bei -18^0. Ist hierbei Ammoniak im Ueberschusse zugegen, so entsteht eine sehr flüchtige und stark giftige Verbindung $(NH_4)_2S.2NH_3$.

Bei der üblichen Darstellung des Ammoniumsulfhydrates durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stärkere Ammoniaklösungen entsteht in Wahrheit ein Gemenge von $(NH_4)_2S$ und NH_4SH. Das reine Hydrosulfid erhält man nur beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs in verdünntes Ammoniak unter Luftausschlufs. Von Polysulfiden des Ammoniums werden solche der Formel $(NH_4)_2S_x$ beschrieben, in denen x den Werth 3, 4, 5, 7 und 9 hat; auch sollen Tetraammoniumpolysulfide der Formel $(NH_4)_4S_7.4H_2O$ und $(NH_4)_4S_9.3^1/_2H_2O$ als einheitliche Verbindungen existiren.

A. Villiers[3]) hat seine Versuche über die Umwandlung gefällter amorpher Metallsulfide in krystallinische[4]) fortgesetzt und den Einflufs der äufseren Versuchsbedingungen auf den Uebergang der instabilen „protomorphen“ Form in die beständigere dichte näher verfolgt. Als begünstigend erkannte er namentlich Temperaturerhöhung, Concentration und die Anwesen-

[1]) Amer. Chem. Journ. 17, 33. — [2]) Journ. Chem. Soc. 67, 277. — [3]) Compt. rend. 120, 97, 149, 188, 322, 498. — [4]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 126.

heit von Ammonsalzen; Bedingungen, die ja auch schon empirisch als vortheilhaft erprobt und angewendet wurden. Während Temperaturerniedrigung also im Allgemeinen die Umwandlung verzögert, wird letztere durch ein Gefrierenlassen der Lösung aufserordentlich beschleunigt.

Ueber die Stickoxyddisulfonsäure oder sogenannte Oxysulfazotinsäure liegt eine Abhandlung von A. Hantzsch und W. Semple[1]) vor, worin u. a. ausgeführt wird, dafs das sogenannte „oxysulfazotinsaure" Kalium, das in festem Zustande gelb, in wässeriger Lösung aber tief violettblau ist, aufgefafst werden kann als stickoxyddisulfonsaures Kalium, das ebenso wie das Stickstoffperoxyd selbst in zwei Modificationen von verschiedenem Moleculargewichte existirt, nämlich[2])



$$N{<}^{(SO_3K)_2}_{O} \quad \text{und} \quad N_2{<}^{(SO_3K)_4}_{O_2},$$

und zwar enthält aller Wahrscheinlichkeit nach die dunkelviolette Lösung das monomoleculare Salz, wie auch das Molecül NO_2 durch sein starkes Absorptionsspectrum ausgezeichnet ist; das feste orangegelbe Salz entspricht dann dem festen, farblosen, durch Dissociation gelb werdenden Peroxyd, N_2O_4. Wie letzteres beim Vergasen in NO_2 dissociirt wird, so zerfällt beim Auflösen in Wasser das Doppelmolecül $N_2O_2(SO_3K)_4$ in $NO(SO_3K)_2$. Eine Bestätigung dieser Auffassung ist darin zu erblicken, dafs intensiv blaue Krystalle erhalten werden konnten, die als eine feste Lösung von stickoxyddisulfonsaurem Kalium in hydroxylamindisulfonsaurem Kalium anzusehen sind und in denen die zwischengelagerten farblosen Molekeln des letzteren Salzes eine ähnlich dissociirende Rolle spielen wie die Wassermolekeln beim Vorgange der Lösung. Diese Krystalle zeigen meist das Verhältnifs von 96 bis 99 Proc. $HO.N:(SO_3K)_2$ auf 4 bis 1 Proc. $O.N:(SO_3K)_2$, besitzen also annähernd die gleiche Concentration wie eine Lösung des letzteren Salzes in Wasser von mittlerer Temperatur.

Das sogenannte Trisulfooxyazosaure Kalium, $ON(SO_3K)_3.H_2O$, das aus dem oxysulfazotinsauren Kalium durch Zersetzen mit Wasser erhalten wird, ist ebenfalls monomolecular und seine Formel daher $O:N\vdots(SO_3K)_3$ zu schreiben.

Es lassen sich demnach die Schwefelstickstoffsäuren von den Oxyden und Hydroxyden des Stickstoffs in der Weise ableiten, dafs in diesen die Gruppe OH oder auch O durch eine, bezw. zwei Gruppen (SO_3K) ersetzt gedacht wird.

So entsprechen sich in nachstehender Zusammenstellung je die neben einander stehenden Verbindungen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2745. — [2]) Vergl. weiter unten.

Salpetrige Säure:	Salze der Hydroxylamindisulfosäure:
 $HO.N:O$	 $HO.N:(SO_3K)_2$,
Stickstoffperoxyd:	Stickoxyddisulfonsäure:
 ONO	 $ON(SO_3K)_2$,
und $O_2N_2O_2$	und $O_2N_2(SO_3K)_4$,
Salpetrige Säure:	Nitrilosulfonsäure:
 $NOOH$	 $N(SO_3K)_3$,
Salpetersäure:	Trisulfazoxysäure:
 $ONOOH$	 $ON(SO_3K)_3$.

Natriumnitrososulfat, $Na_2.N_2SO_5 = 2NO.Na_2SO_3$, erhielten E. Divers und T. Haga[1]) aus Stickoxyd und Natriumsulfit. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich in der Kälte langsam in N_2O und Na_2SO_4, beim Kochen dagegen rasch in $2NO$ und Na_2SO_3. Als Constitutionsformel nehmen Verfasser an: $MeO.N:NO.SO_2.OMe$.

Hinsichtlich der Annahme von Hantzsch[2]), dafs das früher von Pelouze erhaltene Kaliumnitrososulfat oder stickoxydschwefligsaure Kalium nur isomer mit dem von ihm und von Raschig dargestellten sei, bemerken E. Divers und T. Haga[3]), dafs alles dafür spricht, dafs nur ein einziges solches Salz existirt. Die Verff. sind geneigt, für die Nitrososulfate jetzt die Formel $K.ON:NO.SO_3K$ anzunehmen, d. h. sie als Sulfate des einwerthigen Radicals KON_2 aufzufassen, räumen aber ein, dafs die von Hantzsch gewählte Formel $KON.O.N.SO_3K$ manche Umsetzungen ungezwungener erklären läfst.

Ueber das Verhalten der Säuren des Selens gegen Oxydations- und Reductionsmittel liegen mehrere Mittheilungen von F. A. Gooch und seinen Schülern vor. So zeigt er in Gemeinschaft mit C. F. Clemons[4]), dafs sich gleich der schwefligen und tellurigen Säure auch die selenige Säure mittelst Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung titriren läfst, am besten durch Restmethode.

Hinsichtlich der Ausführung der von Muthmann und Schäfer angegebenen jodometrischen Methode zur Bestimmung der selenigen Säure auf Grund der Reaction:



$$SeO_2 + 4HJ = Se + 2H_2O + 2J_2$$

wird von Gooch und W. G. Reynolds[5]) empfohlen, das frei gewordene Jod in vorgelegte Jodkaliumlösung überzutreiben, da bei directer Titrirung das ausgeschiedene Selen die Erkennung der Endreaction erschwert. Auch Selensäure läfst sich in gleicher Weise jodometrisch bestimmen. Auch kann nach den

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 1095, 1098. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 116. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 996; Journ. Chem. Soc. 67, 452; s. a. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2751. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 360. — [5]) Ibid. 10, 248.

von Gooch in Gemeinschaft mit W. S. Scoville[1]) ausgeführten Versuchen Selensäure durch Kaliumbromid in saurer Lösung, also durch Bromwasserstoff, quantitativ zu seleniger Säure reducirt werden:



$$H_2SeO_4 + 2\,HBr = H_2SeO_3 + H_2O + Br_2.$$

Unter Einhaltung der näher angegebenen Vorschriften läfst sich die analoge Reaction auch schon mit Salzsäure an Stelle von Bromwasserstoff ausführen (Gooch und P. S. Evans jr.[2]).

Auch über das Tellur liegen neue Untersuchungen vor. So eine gröfsere Arbeit von Ludw. Staudenmaier[3]), welche auch zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs führte. Die erhaltenen Resultate (durch Ueberführen der Tellursäure in Dioxyd und Metall, sowie des Dioxydes in Metall) liegen zwischen 127 und 127,6 und letztere nähern sich somit sehr dem von Brauner erhaltenen Werthe 127,7 (O = 16). Bei der Darstellung seiner Tellursäure verwandte der Verf. zur Oxydation des Dioxydes statt des sonst hierzu benutzten Bleisuperoxyds mit gutem Erfolge Chromsäure. Bei seiner Kritik der Versuche von Brauner giebt Staudenmaier der Ueberzeugung Ausdruck, dafs unser jetziges Tellur ein einheitliches Element ist[4]), dem zweifellos sein Platz in der Schwefelgruppe gebührt, wenn auch sein Atomgewicht höher zu sein scheint als das des Jods (126, 54); der Annahme von Brauner, das Tellur bestehe aus mehreren Elementen, kann er nicht zustimmen. Inzwischen ist eine Notiz von B. Brauner[5]) erschienen, in welcher er die Möglichkeit erörtert, dafs das Tellur, dessen Atomgewicht er = 127,7 fand, aus einer Verbindung gleicher Atome des „wahren" Tellurs (Atomgew. = 125,4) und „Argon Nr. 4" (Atomgew. 130) bestehe, denn das Atomgewicht unseres heutigen „scheinbaren" Tellurs ist das arithmetische Mittel der beiden letzteren:

$$\frac{125{,}4 + 130}{2} = 127{,}7.$$

Lecoq de Boisbaudran dagegen berechnet für Argon Nr. 4

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 10, 256. — [2]) Ibid. 10, 253. — [3]) Ibid. 10, 189.

[4]) Zum gleichen Schlusse gelangt auch der Berichterstatter auf Grund von Versuchen, die er mit Th. Ingelfinger in letzter Zeit ausführte; auch hier wurde für das Atomgewicht ein Werth erhalten, der sich dem Brauner'schen so weit nähert, dafs man an die Einheitlichkeit des Tellurs glauben mufs. Die theoretischen Einwendungen gegen die Annahme, dafs das Atomgewicht des Tellurs höher ist als das des Jods, gründen sich bekanntlich darauf, dafs dann das Tellur im Systeme hinter das Jod zu stellen wäre; dadurch kommt aber Jod mit S und Se, Tellur mit Cl und Br in eine natürliche Gruppe zu stehen, was nach dem ganzen chemischen Charakter der betr. Elemente unmöglich richtig ist. Es bleibt also event. nur die Annahme einer Anomalie in den Atomgewichten von Jod und Tellur übrig. K. S.

[5]) Journ. Chem. Soc. 67, 549.

das Atomgewicht 132,7, für Tellur 122,7, was zum gleichen Ergebnifs führt:

$$\frac{122{,}7 + 132{,}7}{2} = 127{,}7.$$

Das Verhalten des Tellurs ist jedoch, wie gesagt, immerhin ein derartig gleichartiges, dafs eine experimentelle Stütze für diese Vermuthungen erst noch zu erbringen ist.

Familie VI, Nebengruppe: Cr, Mo, W, U.

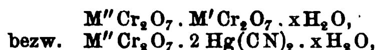
Die Elemente dieser Gruppe sind unter den neuen Arbeiten verhältnifsmäfsig stark vertreten, auch liegen für zwei derselben, Molybdän und Wolfram, Neubestimmungen des Atomgewichtes vor.

Ein Chromamalgam, Hg_3Cr, erhielt J. Férée[1]) bei der Elektrolyse einer stark salzsauren Lösung des Chlorids unter Anwendung von Quecksilber als Kathode. Durch Druck soll es unter Austritt von Quecksilber in $HgCr$ übergehen, beim Erhitzen im Vacuum auf 300° hinterbleibt metallisches Chrom in pyrophorischem Zustande. Schmilzt man Chromsesquioxyd mit Kalk im elektrischen Ofen, so erhält man Calciumchromit, $CaO.Cr_2O_3$, in dunkelgrünen Nadeln vom spec. Gew. 4,8 bei 18° und der Härte 6 (E. Dufau[2]).

Ein krystallisirtes Chromsulfür der Formel CrS wurde von A. Mourlot[3]) durch Erhitzen von metallischem Chrom im Schwefelwasserstoff dargestellt und im elektrischen Ofen geschmolzen; der Regulus hat ein spec. Gew. von 4,08 und ritzt Quarz.

Das von Röfsler beschriebene Salz Kaliumchromirhodanid, $3KCNS.Cr(CNS)_3$, ist nach Versuchen von A. Speransky[4]) auf Grund seines kryoskopischen Verhaltens und seiner Leitfähigkeit als Kaliumsalz einer Säure $H_3Cr(CNS)_6$ anzusehen.

Gerh. Krüfs und Osc. Unger[5]) haben eine gröfsere Anzahl von krystallisirten Doppelsalzen der Bichromate von Schwermetallen mit Alkalibichromaten und mit Quecksilbercyanid dargestellt. Dieselben entsprechen in der Hauptsache den beiden Formen:



$$M''Cr_2O_7.M'Cr_2O_7.xH_2O,$$
bezw. $$M''Cr_2O_7.2Hg(CN)_2.xH_2O,$$

worin $M'' = Co, Cd, Cu, Ni, Zn, Ag_2$ und $M' = K$ und NH_4 ist. Bemerkenswerth erscheint, dafs der Wassergehalt der Doppelsalze mit Quecksilbercyanid ausnahmslos gleich dem der betr. einfachen Sulfate ist, so $ZnCr_2O_7.2Hg(CN)_2.7H_2O$, $CuCr_2O_7.Hg(CN)_2.5H_2O$.

---

1) Compt. rend. 121, 822. — 2) Ibid. 121, 689. — 3) Ibid. 121, 943. — 4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 238. — 5) Ibid. 8, 452.

Die Darstellung der einfachen Bichromate der Schwermetalle versuchten die Verff. vergebens, wozu Jul. Schulze[1]) bemerkt, dafs er vor Jahren nicht nur das schon 1857 von Dräge beschriebene Kupfersalz, $CuCr_2O_7 . 2H_2O$, sondern auch das Cadmiumbichromat, $CdCr_2O_7 . H_2O$, und Zinkbichromat, $ZnCr_2O_7 . 3H_2O$, sowie die entsprechenden neutralen Chromate dargestellt habe.

Die Nichtexistenz der von Heintze und Löwenthal beschriebenen Amidochromate bestätigen gleich Wyrouboff[2]) nun auch A. Werner und A. Klein[3]).

Eine Atomgewichtsbestimmung des Molybdäns nach einem neuen Verfahren haben Karl Seubert und W. Pollard[4]) ausgeführt, und zwar auf acidimetrischem Wege durch Titriren von Molybdänsäureanhydrid, MoO_3, mit Natronlauge von bekanntem Wirkungswerth, unter Verwendung von Phenolphtalein als Indicator. Zur Controle wurde auch in einer weiteren Versuchsreihe das Molybdäntrioxyd zu Metall reducirt. Erhalten wurde für das Atomgewicht im Mittel

I. auf acidimetrischem Wege . . . . Mo = 95,729,
II. durch Reduction zu Metall . . . Mo = 95,735,

beide Werthe auf O = 15,96 bezogen. Smith und Maas[5]) haben vor einigen Jahren den etwas höheren Werth 95,85 gefunden; als wahrscheinlichste Zahl kann wohl das Mittel aus beiden Bestimmungen, Mo = 95,8, angenommen werden, oder Mo = 95,3, wenn O = 15,88.

Reines Molybdänmetall erhielt H. Moissan[6]) durch Erhitzen von Molybdänoxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Es hat ein spec. Gew. von 9,01, ist schmiedbar wie Eisen und relativ weich, so dafs es Glas nicht ritzt. Beim Schmelzen im Kohletiegel nimmt es, wie das Eisen, Kohlenstoff auf und scheidet den Ueberschufs beim Erkalten als Graphit ab. Durch die Aufnahme von Kohlenstoff wird es gleich dem Eisen viel leichter schmelzbar als das reine Metall; das spec. Gew. beträgt nur noch 8,6 bis 8,9. Das gleichfalls dargestellte eigentliche Molybdäncarbid hat die Formel Mo_2C.

Der von Debray zuerst erhaltenen Verbindung von Molybdäntrioxyd mit Salzsäure, $MoO_3 . 2HCl$, kommt, wie Van den Berghe[7]) auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen mit der ätherischen Lösung nach der Siedemethode schliefst, in der That die schon von Smith und Oberholtzer angenommene Constitutionsformel $MoO(OH)_2Cl_2$ zu, wonach der Körper etwa als Molybdänoxydihydroxyldichlorid bezeichnet werden könnte.

---

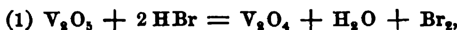
[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 148. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 118. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 291. — [4]) Ibid. 8, 434; vergl. auch ibid 8, 296. — [5]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 99. — [6]) Compt. rend. 120, 1320. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 47.

Das von **Mauro** und **Danesi** vorgeschlagene jodometrische Verfahren zur **Bestimmung der Molybdänsäure**:



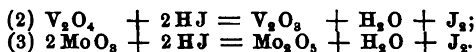
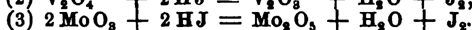
$$MoO_3 + 2\,HJ = MoO_2J + J + H_2O$$

läfst sich nach C. **Friedheim** und **Hans Euler**[1]) namentlich bei der Analyse complicirterer Molybdate in der Weise mit Vortheil anwenden, dafs das freiwerdende Jod im **Bunsen**'schen Apparate in Jodkaliumlösung übergetrieben wird. So lassen sich auch Molybdäntrioxyd und Vanadinpentoxyd jodometrisch neben einander bestimmen[2]), indem man zunächst das Vanadinpentoxyd mittelst Kaliumbromid und Salzsäure reducirt und das ausgetriebene Brom in Jodkalium auffängt und als Jod titrirt:



$$(1)\ V_2O_5 + 2\,HBr = V_2O_4 + H_2O + Br_2,$$

bezw. J_2. Der Rückstand im Kolben wird nunmehr mit Jodkalium versetzt und wieder erhitzt, wobei sich folgende Vorgänge abspielen:

$$(2)\ V_2O_4 + 2\,HJ = V_2O_3 + H_2O + J_2;$$
$$(3)\ 2\,MoO_3 + 2\,HJ = Mo_2O_5 + H_2O + J_2.$$

Zieht man von der gesammten Jodmenge von (2) + (3) die in (1) erhaltene ab, so ergiebt die Differenz, wie leicht ersichtlich, den auf das Molybdäntrioxyd entfallenden Theil des Jodes, woraus sich ersteres berechnen läfst.

Ueber **Wolfram** liegen mehrere Arbeiten vor, darunter namentlich eine **Neubestimmung des Atomgewichtes**. Dieselbe gründet sich auf die Analyse, bezw. Synthese des Wolframtrioxydes. Zunächst fanden **Edgar F. Smith** und **Mary Pennington**[3]) durch Oxydiren von Wolframmetall zu Wolframtrioxyd mittelst Erhitzen an der Luft im Mittel W = 184,92 (O = 16), bezw. 184,46 (O = 15,96), dann jedoch **Smith** und **E. Desi**[4]) durch Reduction des Trioxydes zu Metall mittelst Erhitzen im Wasserstoffstrome W = 184,70 (O = 16). Die Ursache der nicht ganz unerheblichen Differenz wurde nicht aufgeklärt. Das bei dieser Gelegenheit dargestellte reine Wolfram zeigte ein spec. Gew. von 18,64 bei 0° und eine spec. Wärme von 0,0338, woraus sich die normale Atomwärme 6,25 für das Wolfram ergiebt (**A. W. Grodspeed** und **Edg. F. Smith**[5]). Der bisher für das Atomgewicht des Wolframs angenommene Werth ist erheblich niedriger, nämlich W = 183,6 (O = 15,96) gegen 184,46.

Die **freie Parawolframsäure**, die z. B. dem Natriumparawolframat, $12\,WO_3 \,.\, 5\,Na_2O \,.\, 28\,H_2O$, zu Grunde liegt, erhielt **A. Hallopeau**[6]) durch Zersetzen des entsprechenden Baryumsalzes

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2061. — [2]) Ibid. 28, 2067. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 198. — [4]) Ibid. 8, 205. — [5]) Ibid. 8, 207. — [6]) Compt. rend. 121, 61.

mit Schwefelsäure; sie zeigt die der Formel $12\,WO_3 . 5\,H_2O . aq$ entsprechende Zusammensetzung.

Ueber Uranverbindungen liegt eine Arbeit von R. Fresenius und E. Hintz[1]) von analytischem Interesse vor; sie behandelt die Bestimmung von Uran neben Phosphorsäure und Arsensäure. Die Trennung des Urans von den genannten Säuren wird durch Fällung des ersteren mittelst Kaliumferrocyanid aus schwach saurer Lösung bewirkt; nach Zersetzen des Niederschlages mit Kalilauge können die übrigen mitgefallenen Basen nach bekannten Methoden vom Uran getrennt werden.

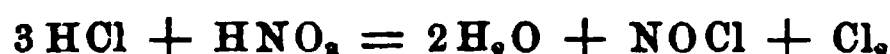
Familie VII, Hauptgruppe: F, Cl, Br, J.

Zur Gruppe der Halogene liegt eine Reihe von Arbeiten gröfstentheils analytischen Inhaltes vor.

So erprobten T. Haga und Y. Osaka[2]) bei der acidimetrischen Bestimmung der Flufssäure das Phenolphtaleïn als brauchbarsten Indicator, oder, falls die verwendete Normalbase Ammoniak ist, Rosolsäure.

Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Fluors in Fluoriden gründen P. Jannasch und A. Röttgen[3]) auf die Austreibung desselben als Fluorwasserstoff durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure im Platinapparate, Ueberführen der Dämpfe durch einen indifferenten Gasstrom in Natronlauge und Fällung des Fluors als Calciumfluorid.

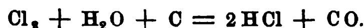
Für die Darstellung von Chlor aus Salzsäure durch die Einwirkung von Salpetersäure, wie sie im „Königswasser" vor sich geht, hatte H. Goldschmidt die Umsetzungsgleichung



$$3\,HCl + HNO_3 = 2\,H_2O + NOCl + Cl_2$$

angegeben. G. Lunge und L. Pelet[4]) können auf Grund ihrer neuen Untersuchungen die Richtigkeit dieser Formel bestätigen.

Die Umwandlung von Chlor in Salzsäure erfolgt nach Rich. Lorenz[5]) leicht und vollständig beim Ueberleiten von Chlor im Gemenge mit Wasserdampf über glühende Holzkohle, nach der Gleichung:



$$Cl_2 + H_2O + C = 2\,HCl + CO.$$

Selbst bei lebhaftem Gasstrome ist die Ueberführung des Chlors in Chlorwasserstoff eine volltändige.

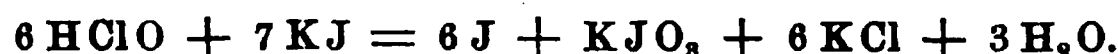
Bei Untersuchungen über den Einflufs der Salzsäure und der Chloride auf die photochemische Zersetzung des

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 437. — [2]) Journ. Chem. Soc. 67, 251. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 267. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 3. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 74.

Chlorwassers in Salzsäure und Sauerstoff beobachtete E. Klimenko[1]), dafs bei Zusatz von Salzsäure die Menge des freien Chlors kaum abnimmt, bei Zusatz von Chloriden aber die Zersetzung wenigstens gehemmt wird und zwar um so mehr, je leichter das betr. Chlorid zerlegt wird, so durch $LiCl$ mehr als durch $NaCl$ und KCl, durch $MgCl_2$ mehr als durch $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. Zur Erklärung wird angenommen, dafs die als solche vorhandene oder durch die Einwirkung der erst entstandenen Chlorsäure auf die Chloride frei gewordene Salzsäure sich mit der primär gebildeten unterchlorigen Säure unter Freiwerden von Chlor umsetzt.

Läfst man Unterchlorige Säure auf Jodkalium einwirken, so wird, wie E. und B. Klimenko[2]) fanden, zunächst nur die Hälfte des zu erwartenden Jodes frei, d. h. es wird auf ein Atom Sauerstoff des Hypochlorits nur ein Atom Jod erhalten:



$$6\,HClO + 7\,KJ = 6\,J + KJO_3 + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

Die Hälfte des Sauerstoffs wird also in Form des Jodats zunächst aufser Thätigkeit gesetzt. Fügt man aber Salzsäure zu, so wird auch die andere Hälfte des Jodes noch frei:



$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,J + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

Eine Methode zum Nachweis und der Bestimmung von Calciumchlorat im Chlorkalk gründet R. Fresenius[3]) auf die Thatsache, dafs das Hypochlorit durch Bleiacetat unter Bildung von Bleidioxyd reducirt wird:



$$Ca(OCl)_2 + 2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O = 2\,PbO_2 + CaCl_2 + 4\,C_2H_4O_2,$$

während das Chlorat nicht verändert wird und im Filtrate in üblicher Weise bestimmt werden kann.

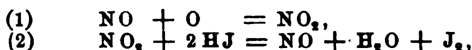
Ueber die Darstellung der Ueberchlorsäure und ihre Anwendung zur Bestimmung von Kalium macht D. A. Kreider[4]) eingehende Mittheilungen. Zur Bestimmung des Kaliums nach dem Verfahren von Caspari[5]) wird die schwefelsäurefreie Lösung des betreffenden Salzes mit einem Ueberschufs an Ueberchlorsäure versetzt, starker Alkohol zugegeben und der Niederschlag von Kaliumperchlorat nach dem Auswaschen mit Alkohol bei 130° getrocknet.

Zur quantitativen Bestimmung der Perchlorate hat Kreider[6]) ein mafsanalytisches Verfahren ausgearbeitet, dessen Princip darauf beruht, dafs der Sauerstoff des Perchlorats durch

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2558. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 237 (Refer.). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 434. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 342. — [5]) Vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 68. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 277.

Erhitzen ausgetrieben und mit Stickoxyd in Gegenwart von überschüssiger Jodwasserstoffsäure zusammengebracht wird:



$$(1) \quad NO + O = NO_2,$$
$$(2) \quad NO_2 + 2HJ = NO + H_2O + J_2,$$

worauf das ausgeschiedene Jod wie gewöhnlich titrirt wird. Die Methode kann natürlich zur Bestimmung von freiem Sauerstoff überhaupt dienen.

Krystallisirtes Brom in feinen, dunkelrothen Nadeln, die jenen des Chromsäureanhydrids ähneln, erhielt H. Arctowski [1]) beim Abkühlen einer concentrirten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf — 90°.

Die schon viel erörterte und bearbeitete Frage der quantitativen Bestimmung der Halogene in ihren Gemischen haben F. A. Gooch und Charlotte Fairbanks [2]) in der Weise zu lösen versucht, daſs sie das Gemisch der Silbersalze in einem gewogenen Gooch'schen Platintiegel der Elektrolyse unterwerfen, wobei der Tiegel selbst als Kathode dient, während man zugleich durch Zusatz reducirender Stoffe, wie eine alkoholische Lösung von Oxalsäure u. dergl., das freiwerdende Chlor unschädlich macht und die Abscheidung von festem Jod verhindert. Das reducirte Silber wird gewogen und aus ihm in bekannter Weise die Halogene auf indirectem Wege berechnet.

St. Bugarszky [3]) setzt zur Bestimmung von Brom neben Chlor das Brom durch Jodsäure (bezw. eine angesäuerte Lösung von Kaliumbijodat) in Freiheit und leitet es in Jodkaliumlösung ein, während das Chlor bei Einhaltung gewisser Bedingungen gebunden bleibt.

Familie VII, Nebengruppe: Mn.

Ueber Mangan liegen diesmal verhältniſsmäſsig zahlreiche Arbeiten vor.

So hat Vigouroux [4]) nach dem von ihm für die Silicide anderer Metalle angewendeten Verfahren durch Zusammenschmelzen von Mangan und Silicium oder auch von Manganoxyd, Siliciumdioxyd und Kohle im elektrischen Ofen ein Mangansilicid, $SiMn_2$, als harte, spröde Krystalle vom spec. Gew. 6,6 erhalten. Auch durch Erhitzen eines Gemenges von Silicium und Manganoxyd im Wasserstoffstrome konnte die Verbindung erhalten werden.

Ueber Mangansulfat und Doppelsalze desselben macht Ch. Lepierre [5]) Mittheilungen. Beim Zusammenschmelzen von

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 25. — [2]) Ibid. 9, 349. — [3]) Ibid. 10, 387. — [4]) Compt. rend. 121, 771. — [5]) Ibid. 120, 924; Bull. soc. chim. [3] 13, 594.

Manganosulfat mit Ammoniumbisulfat entsteht zunächst das Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 . 2MnSO_4$, das durch Wasser rasch zersetzt wird unter Bildung des gewöhnlichen Doppelsalzes $(NH_4)_2SO_4 . MnSO_4 . 6H_2O$. Erhitzt man das erstgenannte Salz aber auf 350°, so hinterbleibt wasserfreies Manganosulfat, $MnSO_4$.

Fügt man der Schmelze des Doppelsalzes ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure zu, so entsteht wasserfreier Manganalaun, $(NH_4)_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3$, in hexagonalen, braunvioletten Krystallen. Wasser zersetzt ihn unter Abscheidung von Manganoxyd; beim Erwärmen in seiner Mutterlauge erleidet er eine Reduction:



$$(NH_4)_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 . 2MnSO_4 + H_2SO_4 + O.$$

Beim Schmelzen von Mangansalzen mit Salpeter wurden die Oxyde Mn_2O_3, Mn_6O_{11} und Mn_4O_7 in krystallisirter Form erhalten.

Das wasserfreie krystallisirte Mangansulfid läfst sich, durch Erhitzen des amorphen mit etwas Schwefel im elektrischen Ofen dargestellt, durch vermehrte Hitze schmelzen und zeigt dann eine Erhöhung des specifischen Gewichtes von 3,92 auf 4,06, namentlich aber eine Vermehrung der Härte, die von 3,5 bis 4 beim krystallisirten künstlichen und natürlichen Mangansulfid auf 7 und mehr hinaufgeht (A. Mourlot[1]).

Einen Beitrag zur Kenntnifs der Mangandoppelcyanide liefert Paul Straus[2]). Er stellte Mangano- und Manganicyankalium im Wesentlichen nach der von Christensen angegebenen Methode dar, und von diesen ausgehend gemischte Doppelcyanide des Mangans mit anderen Schwermetallen, so u. a.

Ferromanganicyanid, $Fe_3''Mn_2'''(CN)_{12}$,
Kaliumcupromanganocyanid, $K_2Cu_2'Mn''(CN)_6$,
Kaliumcuprocupricyanid, $K_2Cu_2'Cu''(CN)_6$,

und die entsprechenden Natrium- und Ammoniumverbindungen.

Für die elektrolytische Bestimmung des Mangans ist die Beobachtung von C. Engels[3]) von Interesse, dafs das Mangansuperoxyd auch in gröfserer Menge fest haftend auf der Anode erhalten werden kann, wenn man der Lösung Chromalaun oder ein anderes Chromoxydsalz oder auch Alkohol zusetzt. Die Wirkung dieser Stoffe ist offenbar in der Hauptsache eine reducirende, wodurch die Sauerstoffentwickelung am positiven Pole vermindert und eine mechanische Lockerung des Ueberzuges von Mangansuperoxyd verhütet wird.

---

[1]) Compt. rend. 121, 202. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 6. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3182.

Familie VIII: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Jr, Pt.

Aus der ersten der drei Untergruppen dieser Familie, der des Fe, Co, Ni, sind auch in diesem Berichtsjahre mehrere gröſsere Arbeiten zu verzeichnen.

So hat Karl Seubert seine Untersuchungen über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide [1]) nunmehr in Gemeinschaft mit K. Gaab [2]) in der Richtung fortgesetzt, daſs der Einfluſs, den die Natur des als Jodid vorhandenen Metalles auf die Gröſse des Umsatzes zwischen dem Jodid und Eisenchlorid ausübt, an einer gröſseren Zahl wasserlöslicher Jodide untersucht wurde. Es zeigte sich, daſs derselbe im Allgemeinen nur unbedeutend ist, da die Schwankung höchstens wenige Procente an freiem Jod beträgt; jedenfalls ist er erheblich geringer als der Einfluſs der im Ferrisalz enthaltenen Säure, denn dort bedingt, wie früher gezeigt wurde [3]), die Anwesenheit von Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure im Ferrisalz eine Verminderung des freien Jods bis zu mehr als 20 Proc. der theoretischen Menge, und mit Ferriacetat allein findet ein Freiwerden von Jod überhaupt nicht statt.

Auf der Naturforscherversammlung in Lübeck hat F. W. Küster [4]) die Seubert'schen Arbeiten, die übrigens noch nicht abgeschlossen sind, discutirt und dargelegt, wie dieselben sich vom Standpunkte der Dissociationshypothese aus auch ohne Annahme der Bildung gemischter Ferrisalze, wie $FeCl_2J$ u. a. m., erklären lassen.

Die Hydrolyse des Eisenchlorids, also seine successive Zerlegung unter dem Einflusse des Wassers in $FeCl_2(OH)$, $FeCl(OH)_2$ und schlieſslich $Fe(OH)_3$, haben U. Antony und G. Giglio [5]) messend verfolgt und gefunden, daſs eine vollständige Hydrolyse erst bei einer Verdünnung von 0,008 g $FeCl_3$ im Liter eintritt. Festgestellt wurde der Grad der stattgehabten Hydrolyse durch Zusatz von Ferrocyankalium, das mit colloïdalem Eisenhydroxyd kein Berlinerblau mehr liefert.

Annähernd reines eisensaures Kalium soll man durch Einwirkung von Brom auf Aetzkali und gefälltes Eisenhydroxyd nach einer von L. Möser [6]) gegebenen Vorschrift erhalten.

Ueber stickstoffhaltige Eisenverbindungen ist mehrfach und in eingehender Weise gearbeitet worden.

Die Einwirkung von Stickoxyd auf Ferri- und Ferrosalze hat V. Thomas [7]) untersucht. Eisenchlorid liefert, im

---

[1]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 103 und 4, 125. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 212. — [3]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 125. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 165. — [5]) Gazz. chim. ital. 25 [2], 1. — [6]) Arch. Pharm. 233, 521. — [7]) Compt. rend. 120, 447; 121, 128, 204.

trockenen Zustande mit Stickoxyd behandelt, bei niedriger Temperatur die Verbindung $Fe_2Cl_6.NO$, bei etwa 60° aber $2Fe_2Cl_6.NO$, die bei stärkerem Erhitzen in Eisenchlorür und Nitrosylchlorid zerfallen; mit Wasser zersetzen sie sich unter Abgabe von Stickoxyd. In ätherischer Lösung liefert das wasserhaltige Eisenchlorid schwarze Nadeln einer Verbindung $FeCl_2.NO.2H_2O$, bei etwas erhöhter Temperatur gelbe Krystalle des Körpers $FeCl_2.NO$. Es hat hier also zugleich Reduction des Ferrisalzes stattgefunden; ebenso entstehen bei der Einwirkung des Stickoxydes auf Eisenchlorid bei Temperaturen über 60° eine rothe Verbindung $5Fe_2Cl_4.NO$ und eine gelbbraune, sublimirbare, $Fe_2Cl_4.NO$. Eine weitere, von Thomas beschriebene Verbindung $Fe_2Cl_4.2NO$ löst sich in Wasser ohne Gasentwickelung, während die beiden anderen hierbei Stickoxyd geben. Aluminiumchlorid giebt mit trockenem Stickoxyd blafsgelbes $Al_2Cl_6.NO$, Wismuthchlorid das gelbe $BiCl_3.NO$.

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Eisenvitriol und Kaliumthiosulfat erhielten K. A. Hofmann und O. F. Wiede[1]) neue Nitrosoverbindungen des Eisens. Die den betreffenden Salzen zu Grunde liegende Säure $(NO)_2Fe.S.SO_3H$ wird als Dinitrosoeisenthiosulfosäure bezeichnet. Ihre Salze, von denen solche des K, Na, NH_4, Rb und Cs dargestellt wurden, sind bronzeglänzend bis schwarz.

Kochen mit Wasser spaltet die Sulfogruppe ab und führt in Salze der schon länger bekannten Eisenheptanitrososulfosäure, $Fe_4(NO)_7S_3H$, über, von denen man besonders leicht das schwer lösliche und ausgezeichnet krystallisationsfähige, mattschwarze Cäsiumsalz, $Fe_4(NO)_7S_3Cs.H_2O$, sowie das entsprechende Rubidiumsalz erhält. Die Bildung von Salzen dieser Heptasäure wurde auch noch auf verschiedenen anderen Wegen von den Verfassern erreicht. So entsteht beim längeren Einleiten von Stickoxyd zu in Wasser suspendirtem, frisch gefälltem Eisensulfid das Ammonsalz dieser Säure, wobei sich das Ammoniak offenbar durch theilweise Reduction des Stickoxyds durch das Ferrosulfid gebildet hat. Ebenso liefert Stickoxyd beim Einleiten in ein Gemenge von Ferrohydroxyd und Schwefelkohlenstoff, mit oder ohne Zusatz von Ammoniak, das Ammoniumsalz dieser Heptanitrososäure.

Der von Pavel[2]) aus dem Kaliumsalze der Eisentetra(di)-nitrososulfosäure, $Fe(NO)_2SK.2H_2O$, und Jodäthyl erhaltene Ester, $Fe(NO)_2S(C_2H_5)$, wird leichter durch Einleiten von Stickoxyd in eine Mischung von Ferrohydroxyd und Aethylmercaptan erhalten. Die schwarzen, glänzenden, plattenförmigen Krystalle desselben schmelzen scharf bei 78°. Kryoskopische Bestimmungen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 318; 9, 295. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2607.

mit der Lösung des Esters in Benzol sprechen für die Verdoppelung der Formel, so dafs die Säure als Tetranitrosoverbindung aufzufassen ist. Thiophenol liefert einen bei 179° schmelzenden Phenylester, $Fe(NO)_2S(C_6H_5)$, ebenfalls in schwarzen Blättern.

Von grofsem Interesse ist eine umfangreich angelegte, noch nicht abgeschlossene Experimentaluntersuchung von K. A. Hofmann[1]) über das Nitroprussidnatrium.

Es gelang Hofmann, durch Behandlung dieses Salzes, dem gewöhnlich die Formel $FeCy_5NONa_2 . 2H_2O$ zugeschrieben wird, mit Natriumamalgam bei sehr niederer Temperatur die Nitrosogruppe darin zu amidiren und so ein Amidoprussidnatrium, $FeCy_5NH_2Na_3 . 2^1/_2 H_2O$, darzustellen. Auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium in niederer Temperatur läfst sich die gleiche Verbindung erhalten. Dieselbe stellt bernsteingelbe Prismen oder Nadeln dar, die schon bei gelindem Erwärmen Ammoniak abgeben und durch Oxydationsmittel oder Einwirkung von Stickoxyd oder salpetriger Säure wieder in Nitroprussidnatrium übergeführt werden. Dies und die Thatsache, dafs beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd alles Cyan in Quecksilbercyanid übergeführt wird, spricht dafür, dafs der Stickstoff der Amidogruppe an Eisen und nicht an Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden ist. Die Formel der Amidoverbindung ist also zunächst aufzulösen in $Fe\genfrac{}{}{0pt}{}{Cy_5Na_3}{NH_2}$.

Läfst man Natriumsulfit in alkalischer Lösung auf Nitroprussidnatrium einwirken, so entsteht eine in langen dünnen, schwach gelben Nadeln krystallisirende Verbindung $FeCy_5Na_5SO_3 . 9H_2O$. Das Salz kann wohl aufgefafst werden als $FeCy_5(Na_2SO_3)Na_3$, d. h. als ein Amidoprussidnatrium, in welchem die NH_2-Gruppe durch das Sulfitmolekül Na_2SO_3 ersetzt ist, das, im Sinne der Werner'schen Anschauung[2]) gesprochen, in die in der ersten Sphäre durch den Austritt von NH_2 entstandene Lücke eintritt, um die Coordinationszahl zu erhalten. Zu beachten ist, dafs sowohl das neue Sulfitprussidnatrium wie die Amidoverbindung ein Natriumatom mehr enthalten als sich nach der bislang geltenden Formel des Nitroprussidnatriums, $FeCy_5 . NO . Na_2$, erwarten läfst. Ob dies auf Ueberführung einer Cyangruppe in Blausäure, HCN, durch das Reductionsmittel beruht oder ob das Salz von vornherein ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthält, ist noch nicht entschieden.

Zur Chemie der Ferrocyanide liegen zwei Abhandlungen von J. Mefsner[3]) vor. Derselbe hat eine Anzahl von gemischten

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 262; 11, 31. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 107 u. f. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 368; 9, 126.

Kupferferrocyaniden dargestellt, die sich unter zwei Typen einordnen lassen, nämlich

I. Cuproferrocyanide, $M'_2 Cu_2 Fe Cy_6$;
II. Cupriferrocyanide, $M'_2 Cu Fe Cy_6$.

Es gelang, für M'_2 der obigen Formeln Li_2, Na_2, K_2, $(NH_4)_2$, Mg, Ca, Sr, Ba einzuführen, nicht aber Schwermetalle.

Das „Berliner Grün“ ist wohl Ferriferricyanid, $Fe'''.Fe'''Cy_6$; Williamson's Violett enthält vielleicht die Verbindung $KFe'''.Fe''Cy_6$, vielleicht besteht es aber in der Hauptsache aus kalihaltigem Berliner Blau.

Ueber die Atomgewichte von Nickel und Kobalt können die Acten immer noch nicht geschlossen werden. Nachdem im Vorjahre Clemens Winkler[1]) auf jodometrischem Wege Ni = 58,7155 und Co = 59,3678 gefunden hatte, wandte er neuerdings[2]) die gleiche Methode beim Eisen an, um so ihre Zuverlässigkeit auch an einem sicheren Beispiel darzuthun. Die Resultate waren auch hier zufriedenstellend, so dafs daraus geschlossen werden durfte, dafs auch in den anderen Bestimmungen erhebliche Fehler der Methode nicht enthalten sind. In letzter Zeit nun haben Walther Hempel und H. Thiele[3]) gleichfalls das Atomgewicht des Kobalts bestimmt und zwar durch Ueberführung des Metalles in das Chlorür. Gewogene Mengen des durch Reduction des Oxyds in Wasserstoff erhaltenen Kobaltmetalles wurden in Salzsäure gelöst, das entstandene Chlorür im Salzsäurestrom entwässert und gewogen. In der Lösung des Salzes wurde sodann noch zur Controlle das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Bezogen auf O = 15,96 und auf den leeren Raum reducirt, ergab sich:

I. Aus der Beziehung Co : $CoCl_2$ ······ Co = 58,61;
II. „ „ „ Co : 2 AgCl ············ Co = 58,765.

Letzterer Werth, dem die Verfasser den Vorzug geben, stimmt mit der 1886 von Cl. Zimmermann gefundenen Zahl 58,74 nahezu überein, ist aber erheblich niederer als Winkler's neuester Werth Co = 59,37, dagegen nicht niederer als dessen neue Zahl für Nickel, Ni = 58,72, so dafs hiernach der Forderung des periodischen Systems Co < Ni wieder nicht genügt wäre.

Ein magnetisches schwarzes Nickelsuboxyd, $Ni_3O.2H_2O$, soll sich nach Thom. Moore[4]) beim Kochen einer Lösung von Kaliumnickelcyanid, die durch Natriumamalgam oder das Zinkkupferpaar reducirt wurde, bilden.

Ueber eine neue Bildungsweise von Nickelkohlenoxyd, $Ni(CO)_4$, berichtet Hg. Frey[5]). Läfst man die Umsetzung von

---

[1]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 126. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 291. — [3]) Ibid. 11, 73. — [4]) Chem. News 71, 81. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2512.

Oxalsäureäthylester mit Natrium zu Kohlensäureäthylester und Kohlenoxyd, entsprechend der Gleichung



$$C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO_3(C_2H_5)_2 + CO,$$

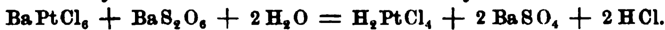
bei Gegenwart von Nickelchlorür oder -bromür vor sich gehen, so entstehen nachweisbare Mengen von Nickeltetracarbonyl. Der Versuch, auf diesem Wege auch zu Carbonylverbindungen anderer Metalle zu gelangen, war ergebnifslos.

Die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt gründet A. Villiers [1]) auf die Eigenschaft des Kobaltsulfids, aus einer weinsäurehaltigen, durch Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung durch Schwefelwasserstoff sofort vollständig zu fallen, während das Nickelsulfid zum Theil mit brauner oder schwarzer Farbe ins Filtrat übergeht.

Aus der Gruppe der Platinmetalle ist fast nur das Platin selbst und dessen Verbindungen Gegenstand neuer Untersuchungen gewesen.

Hinsichtlich der Occlusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platinschwarz fanden L. Mond, W. Ramsay und J. Shields [2]), dafs das Platinschwarz etwa 0,5 Proc. Wasser hartnäckig festhält, die erst bei 400° im Vacuum entweichen, der absorbirte Sauerstoff und Wasserstoff aber erst bei Rothgluth vollständig. Die Existenz einer wirklichen chemischen Verbindung von Platin und Wasserstoff, wie $Pt_{30}H_3$ und $Pt_{30}H_2$, halten sie für keineswegs bewiesen.

Die Darstellung der Chlorplatinowasserstoffsäure, H_2PtCl_4, kann statt in der üblichen Weise durch Reduction der Platinisäure, H_2PtCl_6, nach L. Pigeon [3]) auch so geschehen, dafs man das Baryumsalz der letzteren mit Baryumdithionat reducirt:



$$BaPtCl_6 + BaS_2O_6 + 2H_2O = H_2PtCl_4 + 2BaSO_4 + 2HCl.$$

Eine volumetrische Bestimmung von Chloroplatinaten führt L. L. de Koninck [4]) in der Weise aus, dafs er dieselben durch Calciumformiat reducirt, mit Calciumcarbonat neutralisirt und das Chlor im Filtrate nach Mohr mit Silberlösung und Kaliumchromat als Indicator bestimmt. Aus der Menge des Chlors lassen sich dann Kalium, bezw. Ammoniak oder Stickstoff, sowie das Platin in bekannter Weise berechnen.

Ein Platinpyrophosphat, PtP_2O_7, will R. Barnett [5]) durch Zusammenschmelzen von Platinschwamm mit Phosphorpentoxyd im Sauerstoffstrome als grünlichgelbes Pulver erhalten haben.

Beim Erhitzen von Kaliumiridiumnitrit auf 440° und höher hinterbleiben schwarze Körper, die IrO_2 und K_2O im Verhältnifs

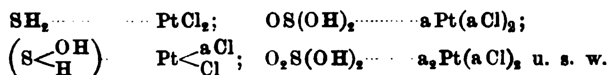
[1]) Compt. rend. 120, 46. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 178. — [3]) Compt. rend. 120, 681. — [4]) Chem.-Zeitg. 19, 901. — [5]) Journ. Chem. Soc. 67, 513.

von 6, bezw. 12 : 1 enthalten und von A. Joly und E. Leidié[1]) als Salze einer Hexa- und Dodekairidiumsäure aufgefafst werden.

Zum Schlufs mögen noch die Metallammoniakverbindungen oder Metallammoniakbasen, über die auch im abgelaufenen Jahre mehrfach gearbeitet wurde, Erwähnung finden.

So discutirt A. Reychler[2]) die Constitution der Silberammoniakverbindungen, ohne sich für eine ganz bestimmte Auffassung zu entscheiden; er hat gefunden[3]), dafs die Addition von 2 Mol. Ammoniak an Metallsalze fast keine Gefrierpunktserniedrigung, also keine Vermehrung der Ionen hervorruft.

Die Constitution der Platinbasen erörtert Peter Klason[4]) in einigen Abhandlungen, in denen namentlich auf den historischen Theil näher eingegangen wird, die jedoch auch schätzenswerthe neue experimentelle Daten bringen. Das Klason'sche System dieser Verbindungen nimmt eine Analogie zwischen den Hydroxylverbindungen des Schwefels und den Platinammoniakverbindungen an, wie folgende Beispiele zeigen, in denen a 1 Mol. Ammoniak bedeutet:



SH_2 ······ $PtCl_2$; $OS(OH)_2$ ······ $aPt(aCl)_2$;

$\left(S<^{OH}_{H}\right)$ $Pt<^{aCl}_{Cl}$; $O_2S(OH)_2$ ······ $a_2Pt(aCl)_2$ u. s. w.

Iridiumammoniakverbindungen und zwar vom Typus der Pentaminverbindungen $Ir(NH_3)_5YX_2$, worin Y = Cl, Br, J, NO_3 und H_2O, $X_2 = Cl_2$, $(OH)_2$, Br_2, J_2, $(NO_3)_2$, $(NO_2)_2$, SO_4, S_2O_6, C_2O_4 und $PtCl_6$, hat W. Palmaer[5]) beschrieben; ebenso die Hexaminverbindungen $Ir(NH_3)_6X_3$, worin $X_3 = Cl_3$, $(OH)_3$, Br_3, J_3, $(NO_3)_3$, $Fe(CN)_6$ bedeutet.

Alfr. Werner[6]) wendet sich in längerer Ausführung gegen die Kritik Jörgensen's und entwickelt bei dieser Gelegenheit seine Anschauungen über die Constitution der Metallammoniakverbindungen überhaupt.

Der beschränkte Raum dieser Blätter verbietet ein Eingehen auf den Inhalt der interessanten Abhandlung an dieser Stelle; ebenso kann auf zwei Aufsätze von N. Kurnakow[7]) über die zusammengesetzten Metallbasen hier nur hingewiesen werden. Die ganze Frage wird gegenwärtig zwar eifrig erörtert, doch kann von einem entscheidenden Siege der einen oder anderen Auffassung zur Zeit noch nicht gesprochen werden[8]).

---

[1]) Compt. rend. 120, 1341. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 555. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 336. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1477, 1489, 1493. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 320. — [6]) Ibid. 8, 153. — [7]) Journ. prakt. Chem. [N. F.] 51, 234; 52, 177. — [8]) Vergl. Jahrb. 3, 107 ff.; 4, 127 ff.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

> „Vielleicht würde sich uns eine neue Welt offenbaren, wenn die geheimnifsvolle Kraft, der die Asymmetrie der natürlichen Körper entspringt, sich in ihrem Sinne oder ihrer Richtung ändern würde. Wer könnte die Organisation lebender Wesen vorhersehen, wenn die Cellulose rechtsdrehend, wie sie ist, linksdrehend würde, wenn das linksdrehende Albumin des Blutes sich in rechtsdrehendes verwandelte? Dies sind Geheimnisse, die der Zukunft unermefsliche Arbeit vorbehalten und von heute an die ernstesten Ueberlegungen der Wissenschaft beanspruchen."

Seit Louis Pasteur[1]) diese Worte gesprochen hat, sind Jahrzehnte vergangen, bis die chemische Wissenschaft, gestützt auf die Entwickelung der Stereochemie, in planmäfsiger Weise die Bearbeitung des in dem obigen Citat charakterisirten Problemes begonnen hat. In dem am 28. September 1895 vom Tode dahingerafften grofsen französischen Forscher erblicken wir denjenigen, der durch seine Experimentaluntersuchung über den Bau der Weinsäuren den Grund zur heutigen Stereochemie gelegt hat. Ihm verdankt speciell die organische Chemie noch wichtige Aufklärungen über die Aepfelsäure, das Chinin und seine Verwandten, über den Amylalkohol und die Galaktose. Wie sich Pasteur's Forschungen dann den Gährungserscheinungen zuwendeten, was aus diesem Studium für Physiologie und Medicin gewonnen wurde: das zu schildern mufs sich der Chronist der organischen Chemie an dieser Stelle versagen. Doch sei es vergönnt, auf den Schlufs unseres vorjährigen Berichtes[2]) hinzuweisen, der den Trost uns giebt, dafs die lebende Generation in der Verfolgung der Gährungsprobleme nicht müfsig ist, und dafs wir

[1]) „Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen" 1860. — [2]) S. 142.

uns der Verwirklichung der Pasteur'schen Ideen mehr und mehr nähern.

Noch einen zweiten schmerzlichen Verlust haben wir zu beklagen. Lothar Meyer starb am 11. April 1895. Liegt auch das Schwergewicht seiner Leistungen auf dem Gebiete der allgemeinen Chemie, so müssen doch auch die „Organiker" dankbar der Belehrungen und der fruchtbaren Anregungen gedenken, die ihnen aus Lothar Meyer's Werken geworden sind, und sie können stolz sein, dafs ihnen der nun heimgegangene Forscher auch auf dem Gebiete der organischen Chemie specielle Arbeiten, wie die über Halogen- und Sauerstoffüberträger und kleinere zahlreiche interessante Beobachtungen über die verschiedensten Verbindungen geschenkt hat.

Ehe wir zur Berichterstattung über die neuen Leistungen übergehen, wollen wir noch den „Minnestal" erwähnen, welchen Edv. Hjelt am 29. April 1895 über A. E. Arppe[1]) gehalten hat. Dem Vortrage ist ein ausführliches Verzeichnifs aller Publicationen des genannten Forschers (1844 bis 1862) beigegeben.

Zwei Vorträge wurden ferner im letzten Jahre gehalten, die unter allgemeineren Gesichtspunkten auch die Ergebnisse der organischen Forschung würdigten: Victor Meyer[2]) wies in seinen „Problemen der Atomistik" auf die grofse Bedeutung der Jodoniumbasen[3]) in ihrer Analogie mit den Thalliumverbindungen für die Erfassung des „Metall"begriffes hin, R. Meldola[4]) besprach „die modernen Fortschritte der Chemie mit specieller Beziehung auf die Synthese organischer Substanzen und die Bedeutung derselben im Zusammenhange mit dem Problem des Lebensprocesses". Den Historiker interessirt der Vortragende durch die Erzählung, dafs eigentlich Henry Hennel die erste Synthese erzielte, indem er die Aethylschwefelsäure und aus ihr den Alkohol (1826 bis 1828) darstellte. Die erstere Verbindung war aus Leucht- oder Oelgas gewonnen, mithin ist die Synthese nur eine partielle zu nennen. Das letztere gilt ja in gewissem Sinne auch von Wöhler's berühmter Harnstoffsynthese, da das cyansaure Ammonium damals noch nicht aus anorganischem Material erhalten war.

Auf die Ideen Meldola's über die Aufgaben der „organischen Synthese" und über die Wege, welche Physiologie und Chemie, zur „chemischen Physiologie" verbunden, einschlagen müfsten, um das grofse Mysterium der Chemie des organischen Lebens zu lösen, können wir leider hier nicht näher eingehen.

---

[1]) Helsingfors: Acta societatis scientiarum fennicae 20, Nr. 12. — [2]) Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. Versammlung zu Lübeck 1895. — [3]) Vergl. Jahrb. 1894, 4, 264. — [4]) 65. Jahresversammlung der British Association zu Ipswich. Chem.-Zeitg. 1895, 1807.

Die hohe Bedeutung der organischen Chemie für die sogenannte allgemeine Bildung betont mit Recht R. Arendt, welcher in seiner „Didaktik und Methodik des Chemie-Unterrichts [1])“ den Ruf erhebt: „Wiedereinführung der organischen Chemie mit ihrem technischen, biologischen, physiologischen und hygienischen Abschlufs in allen höheren Schulen, aus denen sie zur Zeit ausgeschlossen ist.“

Das Lehrgebäude der organischen Chemie hat in der That durch seine rastlos fortschreitende Vervollständigung ein so festes Gefüge erhalten, dafs der Unterricht in diesem Gebiet wohl all jenen vor dem Uebergang auf die Hochschule erschlossen werden sollte, welche auf der Hochschule selbst keine Zeit haben, sich mit den Ideen und Grundlagen der Chemie vertraut zu machen: tausendfach sind ja doch die Beziehungen der Processe des eigenen Organismus und der täglichen Umgebung zu denen der organischen Körper.

Die „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften“ von W. Nernst und A. Schönfliefs [2]) mufs als treffliches Werk auch dem Organiker empfohlen werden, für welchen sich mehr und mehr das Bedürfnifs entwickeln wird, seine Kenntnisse der höheren Mathematik aufzufrischen und zu ergänzen.

Laboratoriumsanfänger seien auf ein nützliches Werkchen: „Katechismus der Stöchiometrie“ von A. u. H. Frickhinger [3]) hingewiesen, welches ihnen Gelegenheit giebt, die so oft selbst in höheren Semestern zu beobachtende Ungewandtheit im „chemischen Rechnen“ abzulegen.

Im letzten Jahre wurden die beiden beliebtesten kleineren Lehrbücher der organischen Chemie in neuen Auflagen gebracht, — Bernthsen, unter Mitwirkung von E. Buchner [4]) — bezw. vervollständigt — Richter-Anschütz, unter Mitwirkung von G. Schroeter [5]). — Der zweite Band des letzteren Werkes bringt die carbocyklischen und heterocyklischen Verbindungen und zeichnet sich bei geringem Umfange durch eine grofse Reichhaltigkeit des Materiales aus.

Einer weiteren Verbreitung über den Kreis hinaus, dem es ursprünglich bestimmt war, ist das „Ausführliche Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie“ von E. Schmidt [6]) würdig, welches die erste Abtheilung der „organischen Chemie“ bringt. Der Chemiker, speciell der Nahrungsmittelchemiker, findet dort vieles, was ihm andere Lehrbücher nicht bringen.

Unter den für den Laboratoriumsgebrauch bestimmten Büchern seien die von A. Bistrzycki erweiterte dritte Auflage von S. Levy's

[1]) München 1895, C. H. Beck. — [2]) München u. Leipzig 1895, E. Wolff. — [3]) München 1895, C. H. Beck. — [4]) 5. Auflage, Braunschweig 1895, Fr. Vieweg u. Sohn. — [5]) Bonn 1896, Fr. Cohen. — [6]) Braunschweig 1895, Fr. Vieweg u. Sohn.

Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate [1]) und das neue in Lieferungen erscheinende Werk von H. Behrens: „Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen“ [2]) erwähnt. In ähnlicher Weise wie die trefflichen „mikroskopischen“ Reactionen K. Haushofer's [3]) werden von Behrens im ersten Heft die Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone und Aldehyde behandelt. Das zweite Heft umfafst die wichtigsten Faserstoffe. Bei dieser Gelegenheit sei übrigens auf die grundlegenden Arbeiten Lehmann's [4]) hingewiesen, die uns Organikern schon früher die Wichtigkeit des Mikroskopes für feinere Untersuchungen nahe legten.

Bei der Bedeutung, welche die Elektrochemie mehr und mehr auch auf dem Gebiete der organischen Chemie gewinnt, erscheint es als Pflicht, auf das „Lehrbuch“ von Le Blanc [5]) und auf den „Grundrifs“ von H. Jahn [6]) hinzuweisen.

Von den Specialgebieten der organischen Chemie haben Berücksichtigung gefunden: „Die neueren Arzneimittel in ihrer Anwendung und Wirkung“ von W. F. Loebisch [7]); die „Chemie der Zuckerarten“ von E. O. von Lippmann [8]); die „Harze und ihre Producte“, deren Abstammung, Gewinnung und technische Verwerthung; nebst einem Anhang: „Ueber die Producte der trockenen Destillation des Harzes oder Colophoniums“ von G. Thenius [9]); „Structur- und stereochemische Studien“ in der „Camphergruppe“ von O. Aschan [10]).

Für die Gährungserscheinungen sind von Bedeutung die Beiträge, welche wir F. Went und H. C. Prinsen-Geerligs: „Beobachtungen über die Hefearten und zuckerbildenden Pilze der Arracfabrikation“ [11]) und P. Lindner: „Mikroskopische Betriebscontrolle in den Gährungsgewerben mit einer Einführung in die Hefereincultur, Infectionslehre und Hefenkunde“ [12]) verdanken.

Endlich sei die Monographie L. Marchlewski's über: „Die Chemie des Chlorophylls“ erwähnt [13]).

In englischer Sprache erscheint die organische Chemie durch folgende Werke vertreten:

Perkin und Kipping: Organic chemistry [14]).

Scart: Organic chemistry, theoretical and practical [15]).

---

[1]) Stuttgart 1895, F. Enke. — [2]) Hamburg u. Leipzig 1895, L. Vofs. — [3]) Braunschweig 1895, Fr. Vieweg u. Sohn. — [4]) Molekularphysik, Leipzig 1888, Engelmann. — [5]) Leipzig 1896, O. Leiner. — [6]) Wien 1895, A. Hölder. — [7]) Wien 1895, Urban u. Schwarzenberg. — [8]) Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. — [9]) Wien, Hartleben. — [10]) Helsingfors, Acta societ. scient. fennicae 21, Nr. 5. — [11]) Amsterdam, J. Muller. — [12]) Berlin, P. Parey. — [13]) Hamburg, L. Vofs. — [14]) London, W. u. R. Chambers. — [15]) London, Collins, Sons & Co.

Whitely: Organic chemistry: the fatty compounds[1]).

Crofs und Bevan: An outline of the Chemistry of the Structural Elements of Plants etc. (Cellulose)[2]).

Möller: Cod-liver oil and Chemistry[3]) (grofs Quart: 123 Seiten über Leberthran und 491 Seiten über organische Chemie mit grofsartigem Formelschmuck incl. Stereochemie).

Uebersetzt ins Englische wurden Lassar-Cohn's und Fischer's Präparatenbücher.

In französischer Sprache sind erschienen:

C. J. Istrati „Cours élémentaire de Chimie etc." Revue et augmenté d'après la deuxième édition roumaine par A. Adam[4]).

Die organische Chemie umfafst 200 Seiten. Bei der Anordnung des Stoffes ist von der üblichen Eintheilung in „Fett" und „aromatisch" abgesehen, so dafs z. B. die Benzoësäure gleich bei den einbasischen Säuren mit behandelt wird. Die Isomerie der Weinsäuren ist, da die Stereochemie nicht berücksichtigt ist, nicht erklärt, was doch heutzutage auch in einem kleinen Werke sonderbar berührt.

Ferner wurde von Gautier's Cours de chimie der II. Band „Organische Chemie" in 2. Auflage herausgegeben[5]).

Ein „Exposé des théories de Le Bel et van 't Hoff complétées par les travaux de M. Fischer, Baeyer, Guye et Friedel" nennt E. G. Monod „Stéréochimie"[6]), was wohl wegen der Unvollständigkeit des behandelten Materiales nicht ganz zulässig erscheint.

Thomas Mamert[7]) hat eine Monographie: „Sur l'application de la stéréochimie aux réactions internes entre les radicaux éloignés d'une même molécule" veröffentlicht, deren Inhalt wesentlich referirender Natur ist.

G. Carnelutti hat bekanntlich Richter's organische Chemie ins Italienische übersetzt. Nun ist vom I. Theil bereits die 2. Auflage[8]) erschienen.

Von den schon in früheren Jahrgängen erwähnten Werken ist das Beilstein'sche Handbuch der organischen Chemie inzwischen bis zur 32. Lieferung des II. Bandes gediehen, welche mit den sieben Atome Sauerstoff enthaltenden Säuren abschliefst.

Das Ladenburg'sche Handwörterbuch hat im XIII. Bande seinen Abschlufs gefunden. Aus ihm interessiren uns die Artikel:

Weinsäure (Ahrens), Xylole (Abel), Zimmtverbindungen (Ahrens) und Zucker (Tollens). Der Nachtrag bringt die Octylalkohole, die durch ein Versehen früher bei den Alkoholen nicht berücksichtigt waren. Ein Generalregister

---

[1]) London, Longmans u. Co. — [2]) London, Longmans, Green u. Co. — [3]) London, Möller. — [4]) Paris, Georges Carré. — [5]) Paris, G. Masson. — [6]) Paris, Gauthier-Villars et fils. — [7]) Paris, Georges Carré. — [8]) Torino, E. Löscher.

erleichtert das Aufsuchen der in den einzelnen Bänden an zerstreuten Stellen behandelten Verbindungen.

Noch zwei Register seien gleich hier erwähnt: das in der seither üblichen Weise von V. Villiger und W. Dieckmann bearbeitete Generalregister zu den Bänden 221 bis 276 (1884 bis 1893) von Liebig's Annalen der Chemie und das „Systematische Sachregister" zu dem Fock'schen bibliographischen Monatsberichte, aus welchem u. A. ersehen werden kann, welche chemische Verbindungen in den im Jahrgang 1894/95 erschienenen Dissertationen und Habilitationsschriften vorkommen.

Das „Fehling'sche Handwörterbuch" brachte in seiner neuen Lieferung folgende für den Organiker interessante Artikel:

Spergulin, Spermin, Sphacelinsäure, Spiritus, Sprengstoffe, Stachydrin, Stachyose, Stärke, Staphisagrin, Stearinsäure.

Zum Schlufs unserer naturgemäfs sehr zusammengedrängten bibliographischen Uebersicht seien zwei neue Unternehmungen erwähnt:

A. A. Noyes giebt eine „Review of american chemical research" im Technology Quarterly und referirt selbst über die allgemeine und organische Chemie.

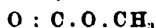
G. Minunni hat es unternommen, ein „Jahrbuch der organischen Chemie"[1]) herauszugeben, von welchem der I. Jahrgang (1893) vorliegt. Das von E. v. Meyer mit einem Vorworte versehene Werk, 50 Bogen stark, bringt im Gegensatz zu unserem nur den wichtigsten Fortschritten gewidmeten Jahresartikel, das Gesammtmaterial, und zwar in Anlehnung an die Ordnung des Stoffes, wie sie sich durch Beilstein's Handbuch eingebürgert hat. Möge dieses dankenswerthe Nachschlagebuch rasch nach Umlauf der Berichtsperiode erscheinen, wie es der Wille des Verfassers ist, dann wird es sich bald in allen Laboratorien eingebürgert haben.

Nomenclatur.

Nach und nach finden die Beschlüsse des Genfer Nomenclaturcongresses mehr und mehr Berücksichtigung, so dafs wir schon in diesem Jahre weniger als sonst über Nomenclaturneuerungen zu berichten finden. Warum trotz der Genfer Beschlüsse noch vereinzelt über die Bedeutung älterer Namen Vorschläge gemacht werden, ist nicht einzusehen. R. Anschütz[2]) will die Verbindung



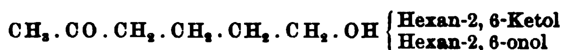
$Cl_2 : C.O.CH_3$



$O : C.O.CH_3$

[1]) Leipzig, J. A. Barth. — [2]) Ber. d. d. chem Ges. 28, 61.

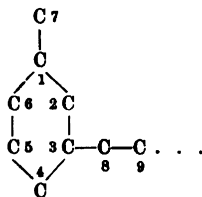
nicht mehr Dichlorglycolsäureester, sondern Dichloroxalsäureester nennen. A. Lipp[1]) will den Ausdruck „Ketol" für Ketonalkohole verallgemeinern, was aber unnöthig erscheint, da ja für solche Körper



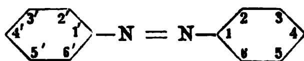
die Combination der Silben „onol" sehr passend verwendet werden kann.

Auf dem Gebiete der Ringe ist die Genfer Reorganisation bekanntlich nicht weit vorgedrungen. Hier sind daher mehrfach Einzelvorschläge zu verzeichnen.

In Anlehnung an die Baeyer'schen Terpenbezeichnungen[2]) numerirt E. Knoevenagel[3]) die Metaalkylderivate nach folgendem Schema:

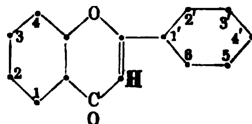


Für die Bezifferung zweier durch Stickstoff conjugirter Benzolkerne benutzt P. Jacobson[4]) folgendes Beispiel:



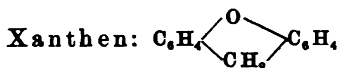
Für einige den Sauerstoff als Ringglied enthaltende Muttersubstanzen sind Abkürzungen vorgeschlagen worden; so von St. v. Kostanecki, J. Tambor, G. Gurgenjanz[5]):

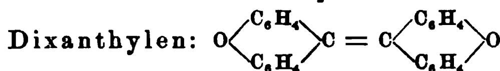
Flavon = β-Phenyl-Pheno-γ-Pyron:



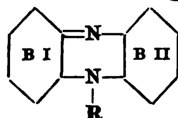
Wird das fett gedruckte **H** durch OH ersetzt, so soll der Körper Flavonol heifsen. Derivate des obigen Gebildes sind bekanntlich Fisetin (3, 3′ 4′-Trioxyflavonol), Quercetin (1, 3, 3′, 4′-Trioxyflavonol). Vielleicht gehören auch Galangin, Kampferid u. a. gelbe Pflanzenstoffe zu den Abkömmlingen des Flavons.

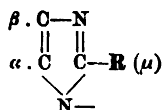
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 181. — [2]) Vergl. Jahrb. 4, 143. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 132. — [4]) l. c. 287, 100. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2302, 2311.

Xanthen: 

Dixanthylen: 

Für die in gröfster Zahl der Variationen existirenden Kohlenstoffstickstoffringe ist die Bezifferungsfrage geradezu eine brennende geworden. Denn wie soll eine verständliche Einheitlichkeit resultiren, wenn noch ferner an den griechischen Buchstaben und Wörtern festgehalten wird:

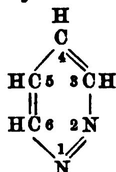




Der Ort des Radicals **R** wird in beiden so heterogenen Systemen [1]) mit „Meso" bezeichnet, was namentlich im Hinblick auf die anderweitige historische Bedeutung dieser Vorsilben (Mesoweinsäure) gar nicht empfehlenswerth erscheint.

Für die die Gruppe CO enthaltenden

Pyridazine



Phtalazine

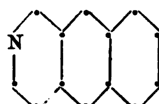


will A. Smith [2]) statt der Endung „—on" die Bezeichnung „Keto" wieder einführen, da er befürchtet, dafs z. B. der Name Dihydropyridazon, welcher einem Derivat des Dihydropyridazins zukommen sollte, mifsverständlicherweise auf ein Derivat des Tetrahydropyridazins bezogen werden könnte, eine Befürchtung, die wohl grundlos ist, da man sich ja endlich auch in der Terpengruppe an die präcise Unterscheidung der verschiedenen Hydrirungsstufen gewöhnt hat, ohne „on" durch „keto" ersetzen zu müssen.

Ich verzeichne noch die von A. Philips [3]) eingeführten Namen



α-Anthrapyridin



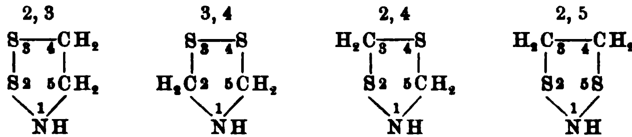
β-Anthrapyridin

---

[1]) O. Fischer u. E. Hepp, Liebig's Ann. d. Chem. **286**, 187; R. Anschütz (nach H. Hantzsch's Vorschlag: l. c. **249**, 1), l. c. **284**, 11. — [2]) l. c. **289**, 314. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1658.

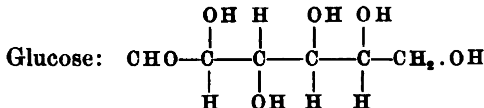
und die Vorschläge M. Freund's[1]) für die

Disulfazolidine:



Zum Schlufs sei ein Versuch von R. Lespieau[2]) erwähnt, welcher, in Anlehnung an die Genfer Beschlüsse, die Bezifferung der hydroxylreicheren stereoisomeren Fettkörper ermöglicht.

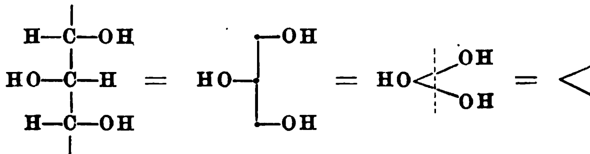
Für diese Körper[3]) hat bekanntlich E. Fischer vorgeschlagen, die auf einer Seite der Kette liegenden OH-Gruppen durch „+“, die auf der anderen durch „—“ auszudrücken. R. Lespieau ergänzt die Bedeutung der im Sinne der Genfer Convention verwendeten Ziffern dahin, dafs er das, was auf einer Seite steht, von dem auf der anderen Seite Stehenden durch ein Komma trennt und die Ziffer für die räumlich nicht fixirten Substituenten (hier OH in 6) vor dem Komma bringt, z. B.:



E. Fischer: Hexose (Hexanpentolal) + — + +

R. Lespieau: Hexanpentol — 2456,3-al.

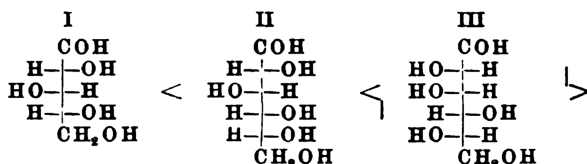
Für die graphische Darstellung der stereochemischen Formeln schlägt C. A. Lobry de Bruyn[4]) eine Vereinfachung vor, die allerdings nur für Körper wie die Kohlenhydrate, bei welchen es sich immer um das Raumverhältnifs der gleichen Substituenten H und OH handelt, durchführbar ist. Die neben den folgenden Formeln stehenden Zeichen sind in nachfolgender Weise abgeleitet bezw. vereinfacht:



l-Xylose (I), d-Glucose (II), d-Gulose (III), erscheinen danach folgendermafsen:

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 285, 161. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 105. — [3]) Vergl. Jahrb. 4, 139. — [4]) Chem.-Ztg. 19, 1682.



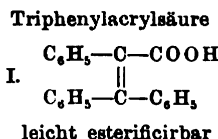
Isomerie.

Mit dem Begriff der Isomerie hängt aufs Innigste zusammen die Frage nach der Constitution der organischen Verbindungen. Diese letztere auf dem Wege des Aufbaues und Abbaues zu ergründen, stellt noch immer eines der umfangreichsten Arbeitsfelder der Organiker dar. Nachdem die Zuckergruppe bis zu einem hohen Grade der Vollendung bearbeitet erscheint, stehen augenblicklich folgende Gruppen im Vordergrunde des Interesses: 1. die Terpene, Campher und ätherischen Oele; 2. die Diazokörper; 3. die meist als Alkaloide bezeichneten Pflanzensubstanzen; 4. die typisch wichtigen Farbstoffe, wie Fluoresceïn, Triphenylmethanderivate u. ä.

Die Gruppe 4. wird ausführlich in dem Abschnitt XIII, „Theer- und Farbenchemie“, besprochen werden, die Studien, welche sich auf die Gruppe 3. beziehen, sollen, da ein Zusammenhang derselben noch wenig zu Tage tritt, wie im Vorjahre in dem Capitel IV dieses Abschnittes bei der Revue über die hervorragendsten Repräsentanten der einzelnen Körperclassen erwähnt werden, während an dieser Stelle die beiden ersten Gruppen abgehandelt werden müssen, da bei ihnen die Aufklärungen so weit gebracht sind, dafs das, was noch zu erforschen oder zu fixiren ist, specielle Fragen der Isomerie berührt, und zwar sowohl der „Structur“- als der „Stereo“isomerie.

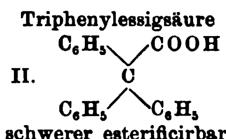
Ehe ich an die nicht ganz leichte Berichterstattung über den Stand der Constitutionsfrage der beiden Classen herantrete, möchte ich es jedoch nicht versäumen, darauf hinzuweisen, dafs auch die Frage nach der Constitution des Benzols wieder vorübergehend im abgelaufenen Jahre behandelt wurde, und zwar durch eine von V. Meyer[1]) versuchte neue Behandlung des Benzolproblems. Erscheint auch die Uebertragung der bei den folgenden Säuren

Triphenylacrylsäure



leicht esterificirbar

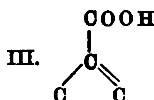
Triphenylessigsäure

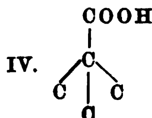


schwerer esterificirbar

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2776, 3195; vergl. auch W. Brühl, l. c. 2985.

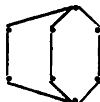
gewonnenen Erfahrung auf die in Orthostellung doppeltsubstituirten Benzoësäuren:





nicht einwandsfrei, um für diese das Schema IV als bewiesen hinzustellen, so mufs doch anerkannt werden, dafs die Verwendung der bei den Verkettungen (Veresterungen) gewonnenen Resultate zur Aufklärung von Constitutionsfragen in der Zukunft sicher mit Erfolg wird bethätigt werden können, sobald nur die Verkettungsgesetze selbst in gröfserem Umfange festgelegt sein werden. Die Configuration des Benzols, welche W. Vaubel[1]) aufgestellt hat, wird von dem genannten Autor in consequenter Weise bei seinen neuen Studien, so z. B. in Bezug auf die Wasserlöslichkeit einiger Disubstitute[2]), in Betreff der Acetylirung aromatischer Amidosulfosäuren angewendet.

Eine interessante Studie haben P. Friedländer und J. Weisberg[3]) begonnen, indem sie die Consequenzen der Sachse'schen Benzol- bezw. Hexamethylenhypothese ziehen. Es handelt sich nämlich darum, ob sich solche Körper leicht erzeugen lassen, welche ein dicyklisches Gebilde der folgenden Art darstellen:



Construirt man sich das Hexamethylen in der cis-Form[4]) im Modell, so findet man leicht, wie mühelos sich zwei weitere Kohlenstoffatome an die beiden „Paraatome" anfügen lassen, um obiges Skelett zu liefern. Vielleicht sind solche „dicyklische Combinationen" auch in der Terpengruppe vorhanden.

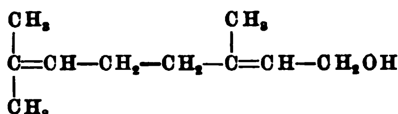
Bis jetzt erscheinen die Körper dieser Gruppe, wie sie uns die Pflanze oder die Technik oder das ab- und umbauende Laboratoriumsexperiment geliefert hat, in drei Typen:

1. offene Ketten;
2. monocyklische sechsgliedrige Systeme;
3. dicyklische condensirte Systeme.

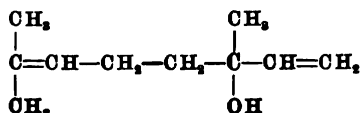
In die erste Classe gehören u. A.[5]) das Geraniol (Rhodinol)

---

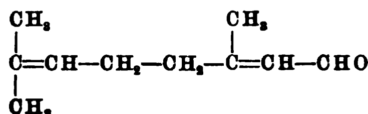
[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], **44**, 137, 572. — [2]) l. c. **51**, 444. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1838. — [4]) C. A. Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie 454. — [5]) F. Tiemann und Fr. W. Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2126.



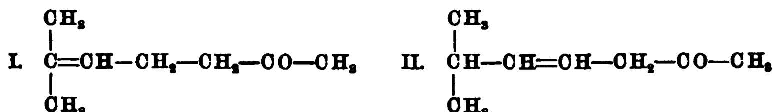
das Linalool (links und rechts):



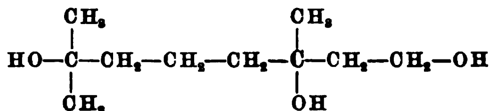
das Citral:



Neben diesen Körpern kommt häufig in den dieselben enthaltenden ätherischen Oelen ein Methylheptenon der Formel I



vor, während das Isomere II von F. Tiemann und P. Krüger[1]) auf synthetischem Wege gewonnen wurde. Für den Uebergang des Geraniols in Terpinhydrat, welchen die genannten Forscher erzielt haben, betonen sie die Möglichkeit, dass auch dieser letzte Körper im Sinne der Formel



den aliphatischen Terpenen zugezählt werden könne. Durch diesen Uebergang eröffnen sich auch Ausblicke auf Wege zur Synthese des Pinens und des Camphers.

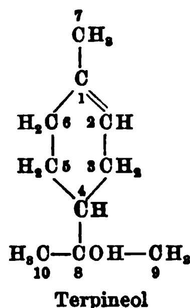
Die zweite Classe, die monocyklischen Gebilde, enthält von interessanteren Verbindungen das Limonen und das Terpineol.

In jüngster Zeit hat A. v. Baeyer[2]) zugegeben, dafs für diese Körper die zuerst von G. Wagner[3]) aufgestellten Formeln die richtigen sind, dafs nämlich im Terpineol die Hydroxylgruppe nicht am C-Atom 4), sondern an 8) steht, und dafs die Doppel-

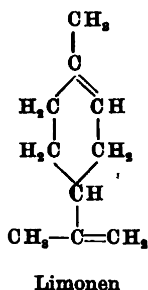
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2115. — [2]) l. c. **29**, 4; vgl. O. Wallach, l. c. **28**, 1777. — [3]) l. c. **27**, 1652, 2272.

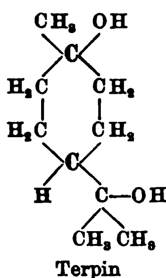
bindung im Limonen (Dipenten) zwischen 8) und 9) sich befindet, nachdem F. Tiemann und Fr. Semmler[1]) schon den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der von Wagner für diese Körper, sowie für Terpin, Carvon und Dihydrocarvon aufgestellten Formeln erbracht hatten. Zur Zeit müssen demnach folgende Schemata als der Ausdruck der Constitution der genannten Körper gelten:



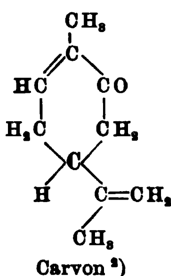
Terpineol



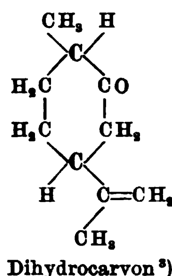
Limonen



Terpin



Carvon[2])

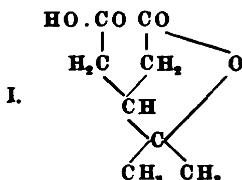


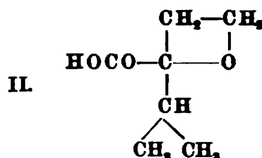
Dihydrocarvon[3])

Nun ist ersichtlich, dafs das Limonen (Dipenten) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Hieraus ist seine optische Activität erklärt, die, wie im Vorjahre[4]) berichtet wurde, nach der damals von A. v. Baeyer befürworteten Formel eine Ausnahme vom Le Bel-van 't Hoff'schen Gesetz dargestellt hätte. Im Terpin sind zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden und damit ist die cis- und trans-Isomerie gegeben. Die neuen Formeln stehen auch im Einklang[5]) mit der von O. Wallach[6]) für die Terpenylsäure vorgeschlagenen Constitution I:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1779; vgl. O. Wallach, l. c. 28, 1773. — [2]) G. Wagner, l. c. 27, 2270; vergl. O. Wallach, l. c. 28, 32. — [3]) G. Wagner, Journ. russ. phys. chem. Ges. 26, 357. — [4]) Jahrb. 4, 146. — [5]) F. Tiemann und Fr. Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1781, 2141. — [6]) Liebig's Ann. d. Chemie 259, 321; vergl. L. B. Schryver, Journ. of chem. Soc. 63, 1338.

I. 

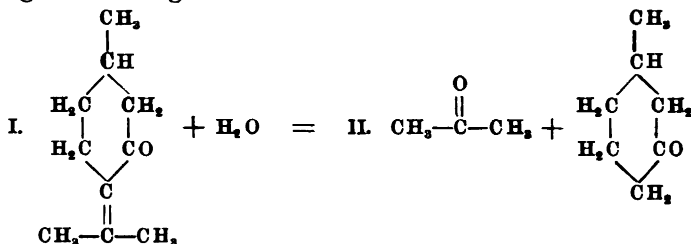
II. 

Letztere gewinnt überdies nach den Versuchen von R. Fittig und A. Wolff[1]) bedeutend an Wahrscheinlichkeit, seitdem diese Forscher die Isopropylglutaconsäure (II), die früher als Terpenylsäure galt, synthetisch dargestellt und als verschieden von der Terpenylsäure erkannt haben.

Die Isolirung der bei der Oxydation der Terpene entstehenden Zwischenproducte ist weiter fortgeführt worden und hat die wichtigsten Beiträge für die Beurtheilung der Lage der Doppelbindungen geliefert.

So haben F. Tiemann und Fr. Semmler[2]) das Dihydrocarveol und Limonen abgebaut, ferner das Dihydrocarvon und Carvon, und auch O. Wallach arbeitete, wie schon früher, in der gleichen Richtung weiter. Diese Oxydationen, ferner die von A. v. Baeyer mehrfach studirte Einwirkung von Nitrosylchlorid sind neben der Benutzung des Semicarbazids als Isolirungsmittel für Ketoderivate (s. u. bei „Gruppenreagentien“) die wesentlichsten experimentellen Hülfsmittel, die es gestatten, mehr und mehr Licht über die interessante Körperclasse zu verbreiten.

Ehe wir zu den dicyklischen Gebilden übergehen, wollen wir noch erwähnen, dafs O. Wallach[3]) das Pulegon (I) durch einfache hydrolytische Spaltung in Aceton (II) und Methylcyklohexenon (III) zerlegt hat, wodurch die Semmler'sche Formel des Pulegons bestätigt wurde:

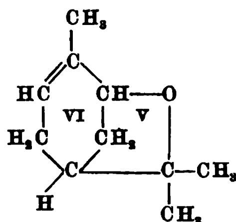


Die dritte Classe der Terpenkörper stellt dicyklische Combinationen dar, und zwar, wie es scheint, nicht nur homo-,

---

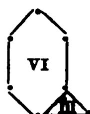
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 177. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2141. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 346; vergl. A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 652.

sondern auch heterocyklische, wenigstens ist für das Pinol nach Wallach's Ansicht[1]) die Formel

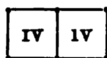


in Betracht zu ziehen, so dafs also Alkohole, Ketone und Aether bei den sauerstoffhaltigen Terpenderivaten in Betracht kommen.

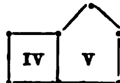
Welcher Art die homocyklischen Combinationen sind, ist noch nicht ganz klar zu übersehen. Es kommen drei-, vier- und fünfgliedrige Ringe vor, die natürlich aus stereochemischen Gründen sehr verschiedenartige Festigkeit besitzen müssen, womit die mehr oder weniger leichte Sprengung bezw. Sättigung zusammenhängt:



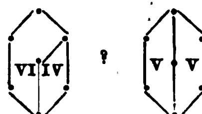
Carvon[2])



Thujon[3])



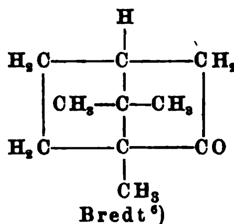
Fenchon[4])



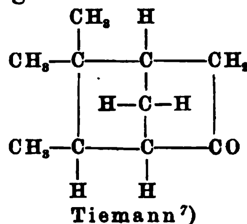
Pinen[5])

Da aber keiner der hier angeführten Typen als „bewiesen" angesehen werden kann, so müssen wir uns für diesmal mit dem Hinweis auf die Discussion obiger Formel begnügen, welche aus den unten angeführten Literaturcitaten ersichtlich ist.

Das zuletzt gezeichnete Skelett des Pinens liegt auch offenbar dem Campher zu Grunde. Für diesen Körper kommen zur Zeit nur zwei Formeln in Betracht, welche folgende Unterschiede zeigen:



Bredt[6])



Tiemann[7])

---

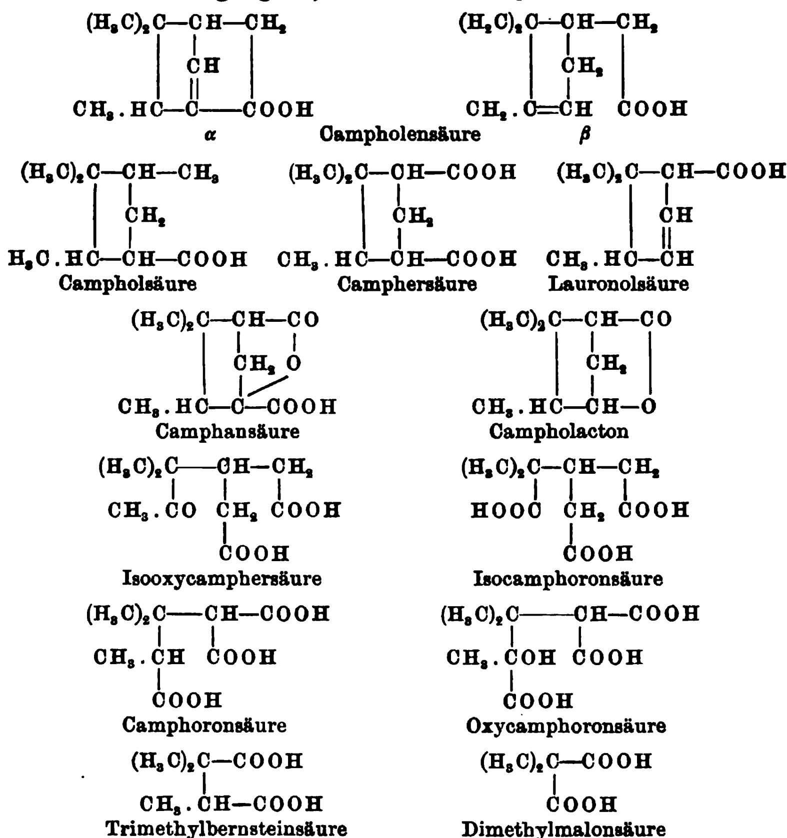
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2709. — [2]) A. v. Baeyer, l. c. 29, 68; 28, 639; O. Wallach, l. c. 32; ferner Liebig's Ann. d. Chem. 286, 119. — [3]) O. Wallach, l. c. 286, 90; ferner Ber. d. d. chem. Ges. 28, 31. — [4]) Derselbe, Liebig's Ann. d. Chem. 284, 325. — [5]) A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 13; F. Tiemann und Fr. Semmler, l. c. 28, 1351; 29, 129. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 15. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1087, 2168.

Man ist nun auf dem besten Wege, die Entscheidung über diese Constitutionsfrage zu fördern, da mehr und mehr nicht nur die entfernteren, sondern auch die der Muttersubstanz näher stehenden Abbauproducte isolirt werden. Unter diesen nehmen die Pinonsäuren



$$C_{10}H_{16}O + O_2 = C_{10}H_{16}O_3$$

die wichtigste Stelle ein, wie A. v. Baeyer[1]) und F. Tiemann[2]) mit Recht betonen. Die Constitution, bezw. Configuration dieser Säuren ist noch nicht aufgeklärt. Die schon länger bekannten Spaltungsproducte des Camphers, über welche seit Jahren von den verschiedensten Autoren gearbeitet wird, erscheinen nach Tiemann's Darlegungen[3]) nunmehr in folgendem Lichte:



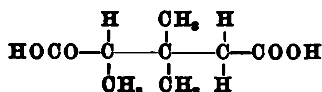
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 23. — [2]) l. c. 130. — [3]) l. c. 28, 1088.

Denjenigen meiner Leser, welche sich für die Details der schwebenden Fragen interessiren, seien die wichtigsten Arbeiten aus dem verflossenen Jahre über die Camphergruppe hier kurz citirt:

A. Angeli: Verwandlung des Camphers in eine isomere ungesättigte Verbindung[1]); Derselbe und E. Rimini[2]): Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oxime der Campherreihe; Dieselben[3]): Bromabkömmlinge der Camphergruppe.

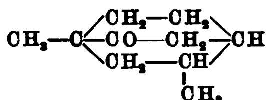
O. Aschan: Structur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe[4]), in welchen u. A. sechs Camphersäuren untersucht wurden: die sogen. Camphersäuren sind als cis-, die Isoals cis-trans-Verbindungen anzusehen.

L. Balbiano[5]): Oxydationsproducte der Camphersäure; darunter $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure [?]:

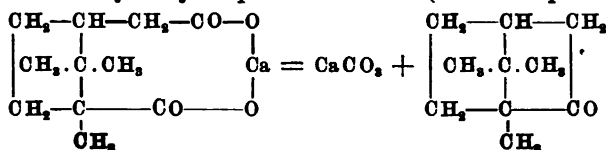


E. Beckmann[6]) findet, dafs die aufserordentliche Beständigkeit des Camphers gegenüber Agentien, welche auf Menthon invertirend wirken, sowohl aus der Bredt'schen Formel (s. o.) aus structurellen, wie aus der Tiemann'schen Formel (s. o.) aus stereochemischen Gründen erklärt werden kann.

A. Béhal[7]): Campholensäure, Amide derselben, Constitution von Campholen und Campher:



J. Bredt und M. v. Rosenberg[8]): Partielle Synthese des Camphers aus Hydroxycamphocarbonsäure (Homocamphersäure):

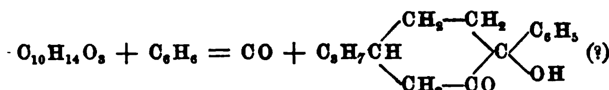


J. Bredt: Derivate der Camphoronsäure[9]).

E. Burker[10]): Ketonsäure (?) aus Camphersäure, Benzol und Aluminiumchlorid:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1127. — [2]) Gazz. chim. ital. 25 [1], 406. — [3]) Atti d. R. Acc. dei Lincei, Rendic. 1895 [1], 390. — [4]) Oben S. 122 citirte Monographie. Referat: Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 922; ferner l. c. 28, 530. — [5]) l. c. 28, 1506. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 362. — [7]) Compt. rend. 119, 799, 858; 120, 927, 1167; 121, 213, 465. — [8]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 1. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 317. — [10]) Compt. rend. 121, 607.



Guerbet[1]): Campholsäurederivate, darunter Dicampholyl aus Campholylchlorid und Natrium:



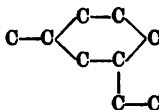
A. Haller[2]): Camphol-, Carboxylcampholsäure und Phenylisocyanat, Oxydationsproducte des Benzyliden- und Benzylcamphers[3]).

A. Hefs[4]): Derivate der Camphoronsäure.

Edv. Hjelt[5]): Ledumcampher aus Porschöl: $C_{15}H_{26}O$, isomer mit Patchoulicampher, Caryophyllenalkohol und anderen Sesquiterpenhydraten.

St. Kipping und W. J. Pope[6]): Sulfo- und *π*-Halogenderivate des Camphers.

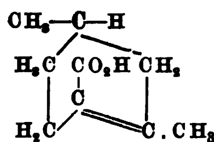
E. Knövenagel[7]) verwendet zu seinen Synthesen in der Campher- und Terpenreihe, welche wesentlich zu Metasubstituten des Benzols:



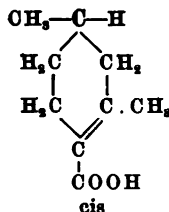
führten, die von Baeyer und Wallach in den Terpengruppen vorgezeichneten Methoden, sowie die von Baeyer beim p-Diketohexamethylen angewendeten Hydrirungsmittel.

Fr. Mahla[8]) und F. Tiemann[9]) verdanken wir die experimentelle Grundlage für die oben geschilderten Abbaustudien.

W. A. Noyes[10]) studirte die campholytische Säure und deutet ihre Isomerie folgendermafsen:



cis-trans



cis

Diese seither für Δ'-Verbindungen nicht zugelassene Stereoisomerie[11]) denkt sich Noyes so, dafs in der ersten Formel

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 610. — [2]) Compt. rend. 120, 1326. — [3]) l. c. 121, 35. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2687. — [5]) l. c. 28, 3087. — [6]) Journ. chem. Soc. 67, 354, 371. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 131. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2151. — [9]) l. c. 1079, 2166, 2191. — [10]) l. c. 28, 547 und Americ. Chem. Journ. 16, 500. — [11]) A. v. Baeyer, Liebig's Ann. d. Chem. 258, 156.

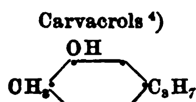
Carboxyl und Methyl auf entgegengesetzten Seiten des Ringes liegen, während die zweite Form die stabilere darstellen soll [1]).

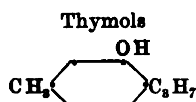
Ehe wir, wie in den Vorjahren, noch die wichtigsten neueren Beispiele der verschiedenen Isomeriearten besprechen, erscheint es angezeigt, darauf hinzuweisen, dafs die grofsen Fortschritte der physikalischen Chemie natürlich auch immer mehr den anderen Zweigen unserer Wissenschaft zu Gute kommen. So ist es namentlich das kryoskopische Verhalten der organischen Körper, welches nicht allein Unterscheidungen zwischen Polymerie und Isomerie ermöglicht, sondern nach den Arbeiten von K. Auwers [2]) bei den Phenolen als abhängig von der Constitution erkannt wurde. Diese Resultate, sowie die schon früher [3]) erzielten über die Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Ionen müssen mit der Zeit zur Klärung des Isomeriebegriffes mehr und mehr beitragen.

Ortsisomerie.

Folgende Charakterisirungen erscheinen bemerkenswerth: Derivate des

Carvacrols [4]) und Thymols





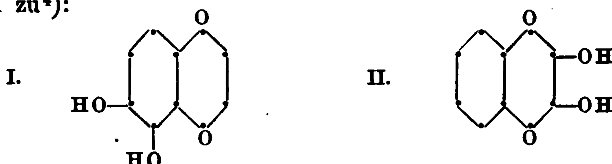
$C_{10}H_{12}<^{O-x}_{y}$		Schmelzpunkte	
x	y	Carvacrol	Thymol
H	NO	153°	162—164°
H	NH_2	134°	173—174°
H	NH_2Cl	214—215°	255°
CH_3CO	$N(COCH_3)_2$	75—76°	91°
H	$NH.COCH_3$	176—177°	174—175°
CH_3	$NH.COCH_3$	140°	139°
H	$NH.HCl.COCH_3$	229°	250°

---

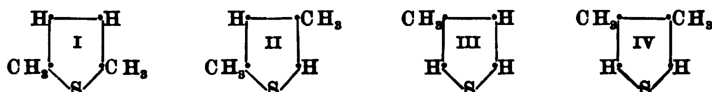
[1]) Vergl. hierzu die Isomerie, welche P. Biginelli bei Cumarinderivaten beobachtet hat. Gazz. chim. ital. 24 [2], 491; siehe auch unten bei den „sauerstoffhaltigen Ringen“ sub Nr. 5. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 615; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2878. — [3]) Vergl. u. A. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 191. — [4]) O. Wallach und F. Neumann, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1660.

Die drei Dioxybenzole verhalten sich nach G. Patein und E. Dufau[1]) gegen Antipyrin insofern verschieden, als Brenzcatechin und Hydrochinon sich mit je zwei Molekeln der Base, Resorcin nur mit einer verbinden.

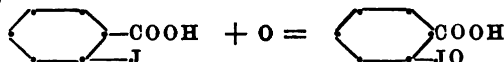
Dem Naphtazarin kommt nach Th. Zincke und M. Schmidt[2]) die Formel I, dem Isonaphtazarin[3]) die Formel II zu[4]):



Das Thioxen des Theeres ist nicht identisch mit dem von C. Paal[5]) aus Schwefelphosphor und Acetonylaceton erhaltenen, wie das Studium der Derivate beider Körper[6]) ergeben hat. Das synthetische Thioxen entspricht dem Schema I, während für das Theerthioxen die Wahl zwischen den anderen vier Formeln übrig bleibt. Vielleicht ist das letztere auch ein Gemisch:



Die o-Jodcarbonsäuren der aromatischen Reihe lassen sich unter gewissen Bedingungen leicht in Jodosoverbindungen überführen:

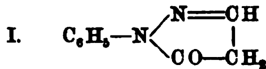
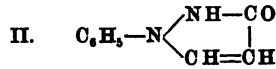


Unter den gleichen, von V. Meyer[7]) präcise angegebenen Bedingungen geben die Meta- und Parasäuren keine Jodosoverbindungen, so dafs also entgegen den Angaben Willgerodt's[8]) der diagnostische Werth der geschilderten Reaction für die Erkenntnifs der Orthosubstitute bestehen bleibt.

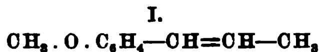
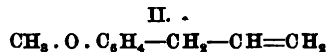
Die im Vorjahr[9]) erwähnte Discussion über die Constitution der n-Phenylpyrazolone[10]) ist fortgesetzt worden. Nach

[1]) Compt. rend. 121, 532. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 286, 29. — [3]) l. c. S. 59 (Zincke u. P. Wiegand). — [4]) Vergl. Cap. Theer- und Farbenchemie. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2253. — [6]) N. Zelinsky, Liebig's Ann. d. Chem. 244, 59; M. Kitt, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1807. — [7]) l. c. 28, 83. — [8]) l. c. 27, 2326. — [9]) Jahrb. 4, 151. — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 35; Journ. f. prakt. Chem. 52, 78; vergl. F. Stolz, l. c. 52, 138; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 623 ff.; R. v. Rothenburg, Journ. f. prakt. Chem. 51, 162, 522, 572, 574; 52, 23; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1124; L. Knorr, l. c. 28, 688 ff.; R. Himmelbauer, Journ. f. prakt. Chem. 51, 532; S. Ruhemann und R. S. Morrell, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 987; Derselbe und K. J. P. Orton, Journ. Chem. Soc. 67, 1013.

L. Claisen's[1]) Versuchen gebührt dem Isomeren vom Schmelzp. 118° die Formel I, dem vom Schmelzp. 154° die Formel II:

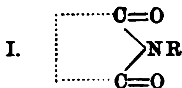
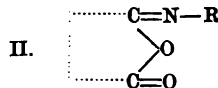



Auf die merkwürdigen Desmotropieverhältnisse der Pyrazolderivate werden wir noch im Capitel „Tautomerie" einzugehen haben. Hier aber soll noch auf die Studien von C. Hell[2]) hingewiesen werden, welche die Aufklärung der Frage betreffen, ob im Anethol die Propenyl- (I) oder die Allylgruppe (II) vorhanden ist:

Möglicherweise tritt das Anethol in den verschiedenen Oelen in beiden Formen auf. Von der ersten würde sich zudem eine cis- und eine trans-Form construiren lassen. Vorläufig war eine Entscheidung nicht zu treffen.

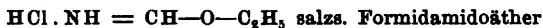
Die oft berührte Frage nach der Constitution der Imide bezw. Anile der zweibasischen Säuren, für die die isomeren Formeln aufgestellt sind:

scheint nach R. Anschütz[3]) für das Succinanil ebenso, wie es früher F. Tiemann[4]) für das Succinimid erreichte, zu Gunsten der symmetrischen Formel I entschieden zu sein.

Wir schliefsen diesen Abschnitt über die Structur- (Orts- und Bindungs-) Isomerie mit dem Hinweis auf die Frage nach der Werthigkeit der für die organischen Verbindungen wichtigsten Elemente:

Ueber den zweiwerthigen Kohlenstoff[5]) wurde weiter discutirt zwischen J. U. Nef[6]) und A. Pinner[7]), welch letzterer den Beweis erbringt, dafs



entgegen den Behauptungen Nef's doch existirt.

Die Studien Brühl's über den vierwerthigen Sauerstoff[8]) sind in dem Abschnitt über anorganische Chemie dieses Jahrbuches behandelt[9]). Hier sei daher nur erwähnt, dafs analog der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Methyläther[10]) (I) neuer-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 35; Journ. f. prakt. Chem. 52, 78. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 423; 52, 193. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 59. — [4]) l. c. 24, 3424. — [5]) Vergl. Jahrb. 4, 153. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 287, 265. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2454. — [8]) l. c. 28, 2862. — [9]) S. 78. — [10]) Jahrb. 2, 109.

dings F. Zecchini[1]) ein zwischen 0° und + 1° siedendes Vereinigungsproduct mit Jodmethyl erhielt (II):



Letztere Verbindung scheint nach den Gefrierpunktsbestimmungen in Lösungen nicht zu existiren.

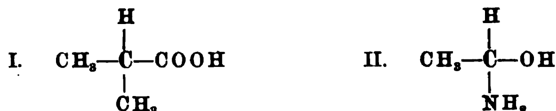
Auf die Spectrochemie des Stickstoffs, welche W. Brühl[2]) bedeutend geklärt hat, werden wir im nächsten Jahre nach dem Abschlusse der Arbeiten über die Nitro- und Nitrosogruppe eingehen.

Stereoisomerie.

I. Typus der asymmetrischen Kohlenstoffatome.

a) Optisch active Körper.

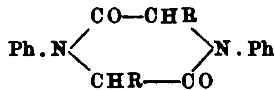
Die weitere Entwickelung des bekannten Le Bel-van 't Hoff'schen Grundgedankens ist sowohl auf speculativem als auf experimentellem Wege gefördert worden. P. Möller[3]) hat eine specielle Hypothese über die Ursache der optischen Activität aufgestellt, welche auf der Erfahrung basirt, dafs bisher kein Körper bekannt wurde, welcher das die Activität bedingende asymmetrische Kohlenstoffatom als endständiges enthält. Wie sich der genannte Autor den Einflufs der beiden an das asymmetrische gebundenen Kohlenstoffatome auf die Bewegung des Systems denkt, kann ohne Zeichnungen nicht verstanden werden, so dafs ich Interessenten auf das Original verweisen mufs. Zur Prüfung der Zulässigkeit dieser, am Beispiel der Milchsäure (I) durchgeführten Hypothese, würde es in erster Linie erforderlich sein, zu erfahren, ob sich optische Activität an Derivaten solcher Typen erzeugen liefse, welche das betreffende asymmetrische Atom endständig, wie z. B. im Aldehydammoniak (II), enthalten:



A. Ladenburg[4]) hat die bekannten Isomeriefälle der Diacipiperazine[5])

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25 [2], 58. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2390; Zeitschr. f. physikal. Chemie 16, 193, 225. — [3]) In der S. 123 citirten Monographie, S. 462. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1995, 3105. — [5]) C. A. Bischoff, l. c. 23, 1977; 25, 2950.



zum Ausgangspunkt einer Betrachtung über molekulare Symmetrie und Asymmetrie gemacht. Wie man sich davon überzeugen kann, ob ein solches Gebilde Ebenen der einfachen oder directen oder aber Ebenen der zusammengesetzten (indirecten) Symmetrie besitzt, giebt P. Groth[1]) deutlich an: Nur wenn keinerlei Ebenen der Symmetrie vorhanden sind, zeigt ein Körper Enantiomorphie.

Sehr ausführlich hat O. Aschan[2]) aus Anlafs der Camphersäureisomerie die Stereochemie ringförmiger Gebilde studirt.

Auch der Begriff der Racemie ist theoretisch eingehender behandelt worden. O. Wallach[3]) fand, dafs bei der Vereinigung optisch isomerer Körper (Terpengruppe) zu einer krystallisirten racemischen Verbindung fast in allen studirten Fällen eine Contraction des Volumens stattfindet. L. Marchlewski[4]) hatte das Gleiche schon früher für die Racemirung der Weinsäuren in wässeriger Lösung nachgewiesen.

Die Spaltungen der racemischen Formen hat Chr. Winther[5]), so weit solche bis jetzt schon bekannt sind, in übersichtlichen Tabellen geordnet und aus dem immer mehr anwachsenden Material eine Theorie der Spaltungen abgeleitet, die durch Annahme von Anziehungskräften begründet wird. Diejenige Anziehung ist die gröfste, durch welche eine zur Bildung complexer Molekeln am meisten befähigte Doppelmolekel entsteht. Diese Fähigkeit aber hängt mit der Configuration zusammen. Letztere bedingt also „secundäre Anziehungen“. Welche Bedenken gegen diese Theorie sich erheben, kann ich leider aus Platzmangel an dieser Stelle nicht näher angeben. — Die Beantwortung der Frage, ob Benzolderivate mit sechs verschiedenen Resten in optisch active Componenten zerlegt werden können, ist noch nicht gelöst. V. Meyer und F. Lühn[6]) haben bei den entsprechenden Versuchen mit der Nitro- und Formylthymotinsäure nur negative Erfolge zu verzeichnen:



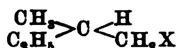
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2510. — [2]) In der S. 122 citirten Monographie. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 286, 140. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1561; 28, 1611; vergl. auch A. Ladenburg, l. c. 28, 1991. — [5]) l. c. S. 3000. — [6]) l. c. 28, 2795.

Von speciellen Fällen der optischen Activität seien in erster Linie die Halogenverbindungen erwähnt, da es nunmehr keinem Zweifel[1]) mehr unterliegt, dafs Halogene am asymmetrischen Kohlenstoff die optische Activität nicht verhindern.

P. Walden[2]) hat active Hydroxysäuren durch Phosphorpentachlorid und -bromid, Amidokörper[3]) durch Brom und Stickoxyd in die entsprechenden Halogenderivate übergeführt, wobei eine sehr merkwürdige Aenderung der Drehung constatirt wurde, so dafs es möglich erscheint, ohne dafs andere active Substanzen als Agentien verwendet würden, nach Belieben aus einem activen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltenden Körper die beiden optisch activen Antipoden[4]) darzustellen.

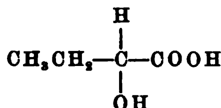
Aus den speciellen Angaben über die einzelnen optisch activen Verbindungen entnehmen wir folgende Details.

Das Studium zahlreicher neuer Amylderivate des Typus[5])



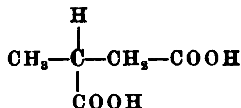
ergab, dafs das Guye'sche Gesetz[6]), nach welchem das Gewicht der Massen die Gröfse der Drehung beeinflussen soll, nicht haltbar ist, sondern dafs in gleicher Weise der specifische Charakter der Radicale X, deren Art der Gruppirung und räumliche Anordnung eine bestimmende Rolle spielen.

Die α-Oxybuttersäure



ist durch das Brucinsalz in die beiden activen Isomeren zerlegt worden[7]).

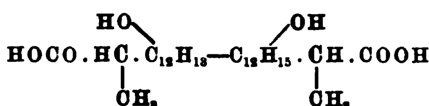
Die Brenzweinsäure hat A. Ladenburg[8]) mittelst der Strychninsalze gespalten:



Die von A. Andreocci[9]) dargestellten isomeren activen disantonigen Säuren

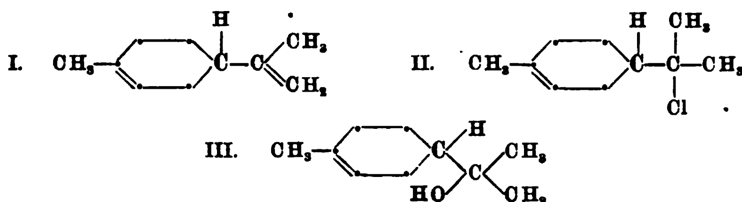
---

[1]) Vergl. Jahrb. 4, 156. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1289. — [3]) l. c. 28, 2769; vergl. Le Bel, l. c., S. 1923; W. Tilden und B. M. C. Marshall, Journ. chem. soc. 67, 494. — [4]) Vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 29, 138. — [5]) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 638; vergl. J. Welt, Compt. rend. 119, 885; Ph. A. Guye und L. Chavanne, l. c. 119, 906; 120, 452. — [6]) Jahrb. 1, 129. — [7]) Dieselben, l. c. 120, 565, 632. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1171. — [9]) Atti d. R. Acc. dei Lincei 1895, 1, 164.

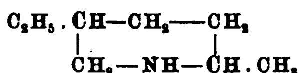


drehen je um 11,3° mehr als die Mono-Derivate.

Fr. W. Semmler[1]) hat aus dem activen Limonen I bezw. dem Wallach'schen[2]) Chlorhydrat II nunmehr ein actives, nach Maiblumen und Flieder riechendes Terpineol dargestellt:



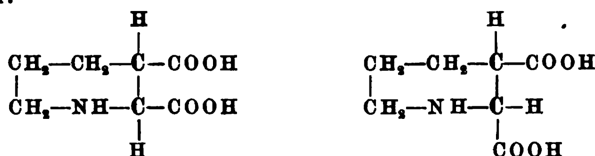
Die Ursache der Isomerie der vier activen Copellidine bezw. Isocopellidine wird von L. Levy und R. Wolffenstein[3]) auf die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome zurückgeführt:



G. Baumann[4]) hat das Propylendiamin (I), F. Feist und H. Arnstein[5]) haben das Diphenyläthylendiamin (II) in active Isomere zerlegt:



Bei den Hexahydrochinolinsäuren müssen beide Formen spaltbar sein:



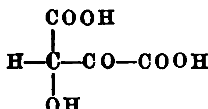
cis: Schmelzpunkt 227° cis-trans: Schmelzpunkt 253°

Einstweilen hat E. Besthorn[6]) die letztere Säure mit Hülfe des Strychninsalzes des Nitrosoproductes gespalten.

Nach den Angaben H. J. H. Fenton's[7]) liefert Weinsäure bei der Oxydation unter gewissen Verhältnissen eine zwei Wasserstoff-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2189. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 245, 259. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2271. — [4]) l. c. 28, 1177. — [5]) l. c. 28, 3169. — [6]) l. c. 28, 3153. — [7]) Journ. chem. Soc. 67, 899; vergl. unten bei Tautomerie.

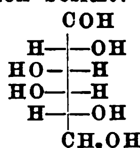
atome weniger besitzende Säure $C_4H_4O_6 + 2H_2O$, von welcher ein rechts- und ein linksdrehender Methylester beobachtet wurden. Will man das Le Bel-van't Hoff'sche Gesetz nicht umstofsen, so mufs man dem Körper die Constitution



zuerkennen.

Am Rubidiumtartrat beobachtete G. Wyrouboff[1]) den bisher vereinzelt dastehenden Fall, dafs die Krystalle im entgegengesetzten Sinne drehen als die Lösung.

E. Fischer[2]) erhielt neue kohlenstoffreiche Derivate aus Galactose, bei denen zwar die Configuration der neu geschaffenen asymmetrischen C-Atome nicht festgestellt werden konnte, die aber bestätigen, dafs die Galactose die früher angenommene Configuration besitzt:



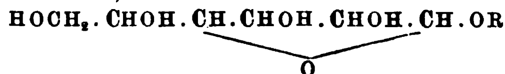


Hexanpentol-256,34-al.

Fischer + — — + Lobry de Bruyn[3]) Lespieau[4])

In Bezug auf die Glucose sind zu erwähnen die Versuche von H. Trey[5]), C. Tanret[6]) und G. Wyrouboff[7]), welche die Aufklärung der Multirotation erstrebten[8]). Eine definitive Erklärung ist bis jetzt nicht zu finden, trotzdem es C. Tanret gelungen ist, drei Modificationen der Glycose zu isoliren, die die gleiche Molekulargröfse besitzen. Nach Trey's Versuchen ist jedenfalls die Hydratation der Glucose nicht in Betracht zu ziehen.

Die Glucoside, welche nach E. Fischer der Formel



entsprechen, werden von diesem Forscher[9]) nach einem vereinfachten Verfahren (statt starker Salzsäure längeres Erwärmen mit verdünnter) gewonnen. Die verdünnte Säure vermittelt auch die Verkettung der Aldosen und Ketosen mit Aceton. Alle diese Derivate sind optisch activ.

---

[1]) Journ. de Physique [3] 3, 451. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 140. — [3]) s. o. S. 127. — [4]) s. o. S. 127. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 193. — [6]) Compt. rend. 120, 1060. — [7]) Ann. Chem. Phys. [7] 1, 1. — [8]) Vergl. Cap. Physikal. Chem. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1145; vergl. L. Marchlewski, l. c. 1622; V. Fritz, l. c. 3029.

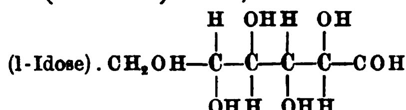
Von der Glucose hat C. Tanret drei verschiedene Pentacetate erhalten, die sich im Schmelzpunkte und im Drehungsvermögen unterscheiden. Bestätigen sich derartige Beobachtungen, dann wird man der von mir befürworteten Erweiterung des Stereoisomeriebegriffes im dynamischen Sinne wohl näher treten müssen.

Die von C. A. Lobry de Bruyn und van Weent[1]) gewonnenen krystallisirten Ammoniakderivate der Zucker: „Osamine“, entstehen alle aufser dem Lactosederivate unter Austritt von Wasser:



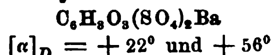


Die noch fehlenden Säuren, Zucker und Alkohole der Mannitgruppe sind von E. Fischer und J. W. Fay[2]) neuerdings ergänzt worden und, um den gleichartigen geometrischen Bau auszudrücken, als Idon(von idem)-säure,



Idit- und Idozuckersäuren beschrieben worden. Das Ausgangsmaterial war die Xylose. E. Fischer hat einen neuen, von E. Bourquelot in dem Hutpilze, Lactarius volemus, entdeckten Alkohol als einen Heptit erkannt und Volemit benannt. Dieser Heptit dreht nach rechts und wurde zu Volemose oxydirt.

Ich schliefse diese gedrängte Uebersicht der activen Verbindungen mit der Erwähnung, dafs A. L. Stern[3]) aus Baumwolle, je nachdem dieselbe bei 5° oder bei 15° sulfurirt wurde, zwei „physikalisch-isomere“ Baryumsalze

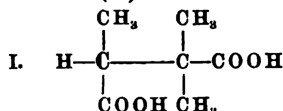


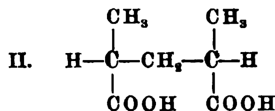
erhalten hat.

b) Optisch inactive Körper.

I. Offene Ketten:

Die Trimethylbernsteinsäure (I) und die sym. Dimethylglutarsäure (II)





sind für die Klärung der geometrischen Isomerie von grofser Bedeutung geworden[4]). Neuerdings ist die erstere, früher so lange

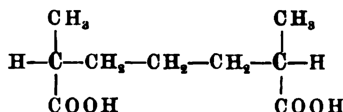
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3083. — [2]) l. c. 28, 1975. — [3]) Journ. chem. Soc. 1895, 1, 74. — [4]) Vergl. Jahrb. 1, 139; 2, 111.

gesuchte Säure auch unter den Abbauproducten des Camphers aufgefunden worden und die Frage, ob zwei inactive Modificationen derselben existiren, durch ausführliche Untersuchungen von K. Auwers[1]) sowie von W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[2]) verneint worden. Wie ich schon früher voraussah, ist die nach meiner Methode[3]) erhältliche Säure identisch mit der nach Zelinsky's Methode dargestellten: die zweite sogen. Zelinsky'sche Trimethylbernsteinsäure ist unreine Dimethylglutarsäure. Von letzterer Säure existiren im Einklange mit der Theorie zwei inactive Formen, die neuerdings von Auwers näher dahin charakterisirt wurden, dafs die bekannte, bei 127 bis 128° schmelzende Form die maleïnoide, dagegen die neu isolirte, bei 140 bis 141° schmelzende die fumaroïde Modification darstellt. Die früher für einheitlich gehaltene Modification vom Schmelzp. 102 bis 104° ist ein Gemisch der beiden eben genannten.

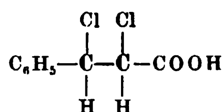
Der Mechanismus der Bildung dieser Säuren ist trotz der Erörterungen von Auwers (l. c.), von S. Reformatsky[4]) und C. Hell[5]) noch nicht vollständig klargelegt.

St. Kipping[6]) hat nachgewiesen, dafs die $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäure



im Einklange mit der Theorie nur in zwei inactiven Modificationen existirt und dafs die dritte bisher beobachtete ein Gemisch dieser beiden war.

Nicht ganz so klar sind die Isomerieverhältnisse vorläufig bei den Zimmtsäuredichloriden:

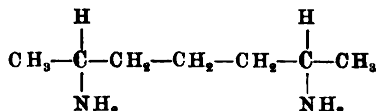


wie aus den Untersuchungen von C. Liebermann und H. Finkenbeiner[7]) hervorgeht. Aufser dem gewöhnlichen Zimmtsäurechlorid (Schmelzp. 167 bis 168°) und dem Allozimmtsäurechlorid (Oel?) wurde neuerdings ein bei 84 bis 86° schmelzendes Isomeres erhalten, welches vielleicht mit dem bekanntlich bisher nicht ganz rein darstellbaren Allochlorid identisch ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 264 und Liebig's Ann. d. Chem. 285, 212. — [2]) Journ. chem. Soc. 1895, 1, 416. — [3]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1083. — [4]) l. c. 28, 3262. — [5]) l. c. 2443. — [6]) Journ. chem. Soc. 1895, 1, 137. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2235.

Das Diaminohexan



existirt nach H. Günther und J. Tafel [1]) in zwei Modificationen mit sehr naheliegenden Siedepunkten, die aber durch die Benzoylderivate deutlich charakterisirt werden konnten.

II. Ringe.

Die an Ringsystemen mit asymmetrischen C-Atomen vielfach beobachtete Stereoisomerie erscheint im abgelaufenen Jahre durch folgenden Zuwachs bereichert:

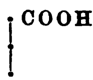
Trimethylendi-, tri- und tetracarbonsäuren hat E. Buchner [2]) genauer studirt und übersichtlich zusammengestellt [3]):



Schmelzp. 140°



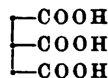
cis Schmelzp. 139°



trans. Schmelzp. 175°



Zers.-P. 187°



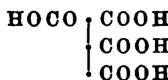
cis Schmelzp. 150 bis 153°



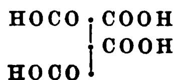
trans. Schmelzp. 220°



Zers.-P. 200°

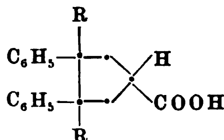


cis-1, 2, 3-trans-1
Zers.-P. 95 bis 100°



cis 1, 2-trans 1, 3
Zers.-P. 196 bis 198°

Pentamethylenderivate des Typus



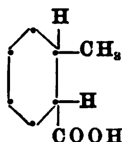
R = OH oder H

hat A. Pusch [4]) in zwei Modificationen erhalten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 379. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 284, 206. — [3]) soll die drei Kohlenstoffatome des Trimethylens bedeuten: C C C (Dreieck). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2102.

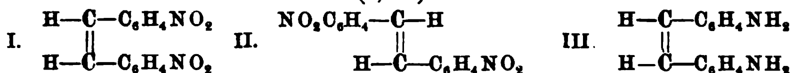
Die cis- und trans-Form der Hexahydro-o-toluylsäure



ist von H. Goodwin und W. H. Perkin jun.[1]) erkannt worden.

II. Typus der Aethylenbindung C=C.

J. Thiele und O. Dimroth[2]) haben die von mir früher[3]) beschriebenen o-Dinitrostilbene (I, II)



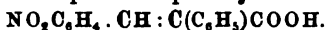
durch Umkrystallisiren aus Epichlorhydrin leicht trennen können und nunmehr auch die cis-Form des Diamidostilbens (III) erhalten, nachdem ich schon seiner Zeit die trans-Modification durch Reduction von II gewonnen hatte.

C. Liebermann[4]) hat die beiden Alloisomeren der Furfuracrylsäure[5])



genauer charakterisirt. Zwingende Kennzeichen für die absolute Einheitlichkeit der letztern Modification (Doppelverbindung?) fehlen noch.

Raumisomerie tritt ferner auf bei den von M. Bakunin[6]) dargestellten o-, m- und p-Nitrophenylzimmtsäuren:



Weiterhin gelang es C. Liebermann[7]), stereoisomere Cinnamylidenessigsäuren (Phenylpentadiensäuren) zu isoliren:



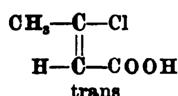
Von dem altbekannten Paar: Maleïn- und Fumarsäure



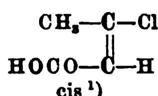
ist es interessant zu erfahren, dafs nach Versuchen von A. Foderà[8]) die intravenöse Injection der ersteren (1,94 pro 1 kg) einen Hund schnell tödtet, während die gleiche Menge der letzteren nur eine schwache nicht giftige Wirkung zeigt.

[1]) Journ. chem. Soc. 1895, 1, 119. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1411. — [3]) C. A. Bischoff, l. c. 21, 2072. — [4]) l. c. 28, 132. — [5]) S. Jahrbuch 4, 161. — [6]) Gazz. chim. ital. 25, 1, 137. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1439. — [8]) Arch. italien. de biol. 1895, 23, 253; s. Referate Chem.-Ztg. 19, Repertorium 407.

Ein noch heifs umstrittenes Gebiet ist die Isomerie- und Bildungsfrage derjenigen ungesättigten Säuren, welche Halogene am Aethylenkohlenstoff gebunden enthalten. Dahin gehören die β-Chlorcrotonsäuren

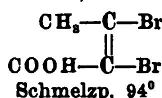


trans

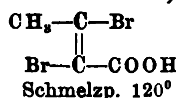


cis [1])

deren Ester und Ammoniakeinwirkungsproducte neuerdings [2]) beschrieben wurden, ferner die Dibromcrotonsäuren [3])

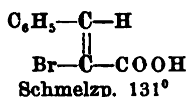


Schmelzp. 94°

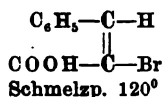


Schmelzp. 120°

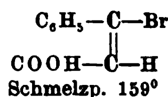
die Bromzimmtsäuren



Schmelzp. 131°

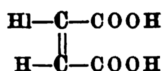


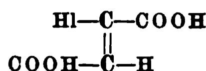
Schmelzp. 120°



Schmelzp. 159°

deren Bildung C. Liebermann [4]) unter Zugrundelegung der von Wislicenus entwickelten sterischen Anschauungen erörtert, während A. Michael [5]) wiederum [6]) in einer ausführlichen Studie über „Alloisomerie", in welcher u. a. die Halogenmaleïn- und Fumarsäuren:





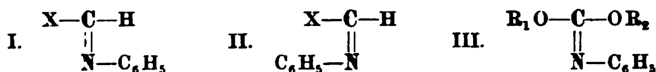
sowie die entsprechenden Citra- und Mesaconsäuren untersucht wurden, zu „Gesetzen" kommt, die sich kaum mit der Wislicenus'schen Hypothese vereinigen lassen. Nach dem Principe: „Audiatur et altera pars" wollen wir in diesem Jahre die Detailbesprechung noch unterlassen, zumal ja einige der beobachteten Gesetzmäfsigkeiten ohnedies bei den folgenden Capiteln: „Additionen und Abspaltungen" erläutert werden sollen.

III. Typus der Gruppe C=N.

Im Gegensatze zu W. v. Miller und J. Plöchl [7]) ist es L. Simon [8]) niemals gelungen, die Existenz stereoisomerer Anilverbindungen des Typus (I, II)

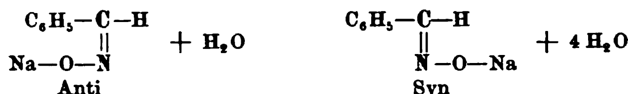
---

[1]) R. Thomas-Mamert, Bull. soc. chim. [3] 13, 68. Die von diesem Autor benutzte Bezeichnung („anti" statt trans und „peri" statt cis) ist unmotivirt und kann nur verwirrend wirken. — [2]) l. c. — [3]) A. Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1877. — [4]) l. c. 28, 136. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 289. — [6]) Vergl. Jahrb. 3, 153. — [7]) Jahrb. 4, 164. — [8]) Bull. soc. chim. [3] 13, 334.



festzustellen, ebenso wenig fanden A. Hantzsch und L. Mai[1]) bei den Phenylimidokohlensäureäthern (II) Stereoisomere.

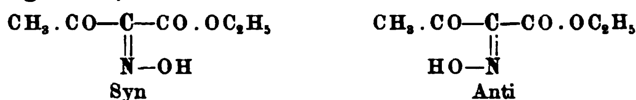
Die Kenntnifs der Oxime ist bereichert worden durch die von H. Goldschmidt und L. Röder[2]) veröffentlichte Untersuchung der Salze der folgenden Typen:



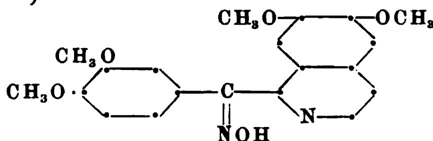
ferner durch die von A. Hantzsch[3]) mitgetheilten Beobachtungen, dafs gewisse Benzolsubstituenten die Stabilität der Aldoximtypen erhöhen, so z. B. beim Mesitylenoxim:



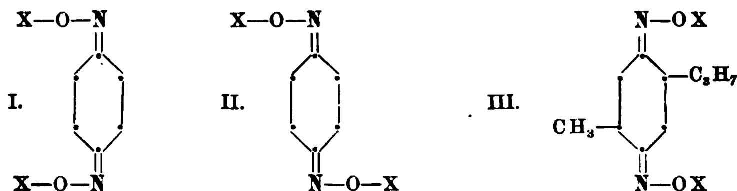
Von Ketoximen interessiren uns die beiden Derivate des Acetessigesters[4]):



die beiden Papaveraldoxime (Schmelzp. 254° und 232 bis 232°) von R. Hirsch[5])



endlich die Ringisomerie der Chinondioxime:



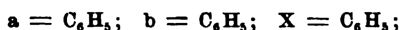
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 937. — [2]) l. c. 28, 2013. — [3]) l. c. 28, 745. — [4]) M. Jovitschitsch, l. c. 28, 2683. — [5]) Monatshefte f. Chem. 16, 831.

wie sie von F. Kehrmann [1]) bei den Acetaten des gewöhnlichen (I und II), von E. Böhm [2]) bei denen des Thymochinons (III) beobachtet wurde.

Der Hydrazontypus [3]):



ist mehrfach neu in isomeren Repräsentanten beobachtet worden, so von A. Smith und J. H. Ransom [4]) beim Benzoin:



von P. W. Uhlmann [5])



B. Marquardt [6])



Ob diese Isomerien auf den oben gezeichneten Typus oder aber auf die desmotropen Formen

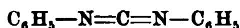


zurückzuführen sind, ist noch nicht entschieden.

Die Isomerie des Typus



ist nach W. v. Miller und J. Plöchl [7]) nicht erwiesen, da nach den mitgetheilten Versuchen die von Schall und Paschkowetzky [8]) auf diesen Typus bezogenen Modificationen des Carbodiphenylimids



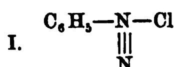
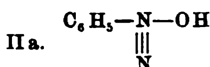
theils polymer, theils Gemische sind.

IV. Typus der Gruppe N=N.

Trotzdem auch im letzten Jahre der Kampf um die Zulässigkeit von Raumformeln für den Ausdruck der Isomerieverhältnisse

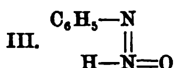
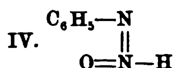
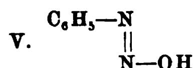
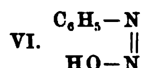
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 342. — [2]) l. c. 28, 1547. — [3]) Vergl. Jahrb. 4, 165. — [4]) Americ. chem. Journ. 16, 102. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 219. — [6]) l. c. 52, 161. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1004. — [8]) Jahrb. 2, 120; vergl. hierzu C. Schall, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 270.

bei den Diazokörpern[1]) zwischen A. Hantzsch[2]) und E. Bamberger[3]) mit andauernder Heftigkeit weitergeführt worden, wollen wir noch vor Abschlufs dieses Streites versuchen, hier kurz zu charakterisiren, was bisher einigermafsen geklärt wurde. Es ist das erstens die Erkenntnifs, dafs die alte Blomstrand'sche[4]) Formel (I)[5]), namentlich in Folge der Bestimmung der Leitfähigkeit der Säuresalze des Diazobenzols[6]), als wieder berechtigt hervorgesucht wurde. Diese Formel (I) schliefst natürlich Raumisomerie aus:

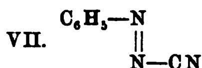
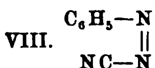
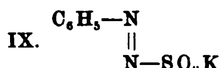
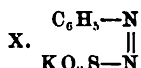

Diazobenzol Isodiazobenzol[7])

Ob der zu Grunde liegenden Base — dem Diazobenzolhydrat — die Formel IIa zuerkannt werden mufs[8]), bleibt zweifelhaft. C. Goldschmidt[9]) hält das Diazobenzolhydrat für ein Umwandlungsproduct der Base II, welche danach also erst noch darzustellen wäre. R. Walther[10]) discutirt für die Base die Formel (III),

zu welcher man sich ein Stereoisomeres IV construiren könnte. Den Typen V und VI sollen nach A. Hantzsch die isomeren Alkalisalze des Diazobenzols[11]) entsprechen, deren erste Repräsentanten Schraube und Schmidt[12]) früher erhielten. H. Goldschmidt[13]) acceptirt die Formeln Hantzsch's, um den sauren Charakter der Gruppe $C_6H_5N_2O$ in diesen Verbindungen auszudrücken.

Auf den gleichen Typus (V, VI) bezieht Hantzsch ferner die Nitrile[14]) (VII, VIII) und die Sulfonate[15]) (IX, X):

[1]) Jahrb. 4, 163, 265, 478. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 666, 676, 741, 1124, 1735, 2002, 2073, 2754, 3237. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 590; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 225, 445, 826, 834, 838, 1218. — [4]) Vergl. C. W. Blomstrand, Acta Roy. Soc. Physiogn. Chem. 6, 1; Ref.: Ber. d. d. chem. Ges. 29, 93. — [5]) E. Bamberger, l. c. 28, 444. — [6]) l. c. 28, 1737. — [7]) l. c. 28, 826, 1218. — [8]) E. Bamberger, Journ. f. prakt. Chem. 51, 591. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2023. — [10]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 581. — [11]) Vergl. auch Hantzsch und D. Gerilowski, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2002, ferner O. Widman, l. c. 1925; J. Thiele, l. c. 2599. — [12]) l. c. 27, 514. — [13]) l. c. 28, 2021. — [14]) l. c. 28, 666, 2075. — [15]) l. c. 27, 1726, 2100, 3530; vergl. A. Claus, Journ. f. prakt. Chem. 51, 80; ferner H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 863.

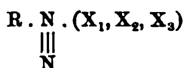
welche nunmehr in mehreren Derivaten je in zwei Formen nachgewiesen sind.

E. Bamberger[1]) dagegen hält an der Formulirung der Nitrile R—N≡N und R—N=N—CN fest. Die Frage, ob die Säure-



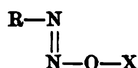
salze des Diazobenzols sowohl in fester Form als in Lösung die Gruppirung I enthalten, mufs als eine offene bezeichnet werden, wenigstens hält E. Knövenagel[2]) es nicht für unmöglich, dafs man solche Salze in fester Form in isomeren Modificationen wird erhalten können.

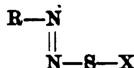
Die Diazoniumperhaloïde[3])



sind nach A. Hantzsch sehr wahrscheinlich auf den Diazoniumtypus zu beziehen.

Die Existenz von isomeren Aethern[4]) der Typen





konnte vorläufig nicht nachgewiesen werden. Die von Hantzsch und H. Freese[5]) neuerdings studirten Thiodiazoverbindungen sollen der in obiger Formel ausgedrückten Anti-Form entsprechen, demnach müfste die Syn-Form, falls eine solche existirt, sehr labil sein.

Für die Verfolgung des Diazo- und Isodiazoproblems erscheint die Erörterung stereochemischer Vorstellungen heut zu Tage als eine Nothwendigkeit[6]). Der Umstand, dass die experimentelle Grundlage einzelner „Beweise" nicht genügend gefestigt erscheint[7]), macht es zur Zeit allerdings kaum möglich, sich definitiv zu Gunsten der discutirten Raumformeln zu entscheiden.

Wie es mit der Kuppelungsfähigkeit[8]) der Diazokörper im stereochemischen Sinne und mit der Frage der Azofarbstoffe[9]) steht, wird wohl von unserem Herrn Redacteur im Abschnitt über Theer- und Farbenchemie beleuchtet werden.

---

[1]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 834. — [2]) l. c. 28, 2049; vergl. hierzu die Beobachtungen Oddo's über die Zersetzungstemperatur der Diazochloride: Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1895, 1, 395. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2755. — [4]) E. Bamberger, l. c. 28, 225. — [5]) l. c. 28, 3238. — [6]) E. Bamberger, l. c. 28, 244, 838. — [7]) E. Bamberger, l. c. 29, 564, 1052; D. Gerilowski und A. Hantzsch, l. c. 743, 1057. — [8]) l. c. 28, 832. — [9]) l. c. 837, 1887; H. v. Pechmann und L. Frobenius, l. c. 28, 170.

V. Anderweitige Typen.

Dafs die Platooxalsäuren im Sinne der Werner'schen Hypothese Raumisomere:



sind, wird von P. Klason[1]) bestritten.

Gelegentlich der von ihm beobachteten „physikalischen Isomerie“ des Hexachlor-α-keto-β-R-pentens



spricht sich F. W. Küster[2]) dahin aus, „dafs diese physikalische Isomerie einzig und allein auf die verschiedene Anordnung chemisch und physikalisch identischer Moleküle zurückzuführen sei“ [3]). Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschliefsen, da ich es nicht für möglich halte, dafs eine solche verschiedene Anordnung der Molekeln ohne Beziehung zu den intramolekularen Bewegungen der Atome bleiben kann, und theile auch nicht die Ansicht F. W. Küster's, dafs die von mir an dieser Stelle[4]) zuerst berührte Deutung der Isomerie der Benzophenone nicht auf andere Fälle übertragbar sei. Darüber wird man natürlich erst ins Reine kommen, wenn man mehr Anhaltspunkte über die Schwingungsbahnen der Molekularbestandtheile besitzt: die Tautomeriefrage, die wir im folgenden Capitel behandeln müssen, hängt mit diesem Problem auf das Innigste zusammen.

Tautomerie.

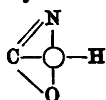
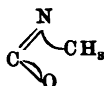
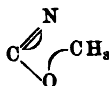
Auch im letzten Jahre haben mehrere Autoren die Begriffe der Tautomerie, Desmotropie und Pseudomerie von allgemeineren Gesichtspunkten aus erläutert. Ohne dafs es hierdurch zu einer Vereinheitlichung der Ansichten gekommen wäre, erhellt aber doch mehr und mehr das Eine, dafs man den Bewegungen, Schwingungen, Oscillationen der Atome und Gruppen mehr Aufmerksamkeit schenken mufs. Ob hierzu die Berücksichtigung der Energieverhältnisse in erster Linie nöthig erscheint, oder ob man mit Hülfsvorstellungen, die man der Mechanik entlehnt, weiter kommt, mufs die Zukunft lehren.

---

[1]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1477. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 168. — [3]) Vergl. Cap. Physikal. Chemie. — [4]) Jahrbuch 1, 128.

Nef[1]) ist der Ansicht, dafs Gleichgewichtszustände, wie sie auch in der Mechanik vorkommen, die vorhandenen Thatsachen in sehr einfacher Weise erklären und dafs man die labilen Formen, die wir heut zu Tage in den meisten Tautomeriefällen nicht fixiren konnten, erhalten würde, wenn man über feinere Methoden der Darstellung verfügte, namentlich über solche, bei denen Wasser, Alkalien oder Säuren nicht mitwirkten.

A. Claus[2]) stellt eine besondere Hypothese auf, die erklären soll, warum man von einer Muttersubstanz durch Ersatz des Wasserstoffs zwei Reihen von Derivaten erhalten kann. Seine Bilder für Cyansäure und deren Aether:

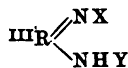
enthalten bei diesen Körpern mit offenen Ketten dieselbe Art der Centralisirung einzelner Valenzen, wie die bekannten Ringschemata.

W. Marckwald[3]) geht auf den Laar'schen Dyaden- und Triadentypus[4])




zurück, will als tautomer nur jene Körper gelten lassen, die factisch in den beiden Formen isolirt wurden, während dort, wo von zwei Structurformeln nur die der einen entsprechende Verbindung existenzfähig ist, von „Pseudomerie" gesprochen werden soll. Seine weiteren Erörterungen laufen darauf hinaus, dafs wohl physikalische Hülfsmittel, wie Leitvermögen-, Refractionsbestimmungen, die Beantwortung der Fragen erleichtern, dafs aber jede auf chemische Reactionen gestützte Entscheidung unsicher sein mufs. So können die von Marckwald studirten Verhältnisse der Amidine sehr gut durch Anlagerungen und Abspaltungen erklärt werden.

Aus den Untersuchungen H. v. Pechmann's[5]) geht hervor, dafs Verbindungspaare vom allgemeinen Typus


und


übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften besitzen und thatsächlich nur in einer Form existiren, obwohl die Bildungsweisen je zwei Körper im Sinne obiger Formeln erwarten lassen.

---

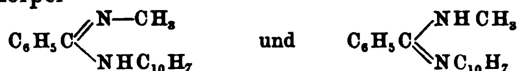
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 287, 355. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 340. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 286, 343. — [4]) Jahrb. 3, 122. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 869, 2362.

Die hierher gehörenden Gruppen:

R = N (Diazoamidoverbindungen),
R = CH (Amidine),
R = N=CH—N (Formazylkörper),
X und Y = verschiedene einwerthige Kohlenwasserstoffradicale,

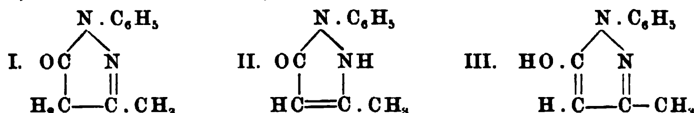
unterscheidet der Autor als „virtuelle“ Tautomerie von denjenigen Körperclassen, bei denen es sich, wie z. B. Lactame (Lactime), Cyansäure (Isocyansäure), Acetessigester (Keton oder Hydroxy), um eine verschiedene Function einzelner Atome (H) handelt und die als „functionelle“ Tautomerie zusammengefafst werden. In den letzten Fällen gehören die tautomeren Formen zwei verschiedenen Körperclassen an.

Die Untersuchungen haben nun ergeben, dafs nur, wenn X und Y chemisch ähnlich functionirende Radicale sind (C_6H_5, $C_6H_4CH_3$, C_6H_4Br. etc.), Tautomerie im virtuellen Sinne stattfindet; sind aber X und Y ungleich functionirende Radicale ($X = CH_3$; $Y = \beta\text{-}C_{10}H_7$), so findet keine Tautomerie statt und der Körper



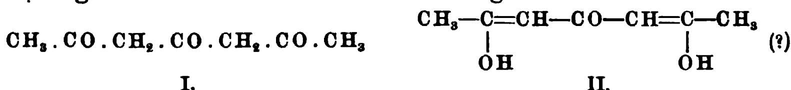
existirt nur in der ersten Form. Wie der experimentelle Beweis gelungen ist und wie man den Begriff der „Racemirung“ für die Untrennbarkeit der virtuell-tautomeren Formen verwerthen will[1], kann hier nicht näher geschildert werden.

Specielle Experimentalresultate liegen weiterhin vor von L. Knorr[2], welcher neben den beiden Formen der Pyrazolone: Methylenform (I) und „Iminform“ (II), noch eine neue desmotrope Form, die Phenolform III, entdeckte:



Das technische Pyrazolon (Antipyrin) gehört also in die Gruppe der tautomeren Verbindungen.

Aufklärungen über einige besonders charakteristische Fälle verdanken wir F. Feist und H. Belart[3], welche Autoren nachwiesen, dafs das Diacetylaceton (I) bei seinen einfachen Umsetzungen stets als Diketonalkohol II reagirt:



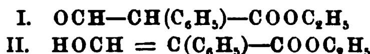
[1]) H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 878, 2364. — [2]) l. c. 28, 706. — [3]) l. c. 28, 1817.

H. J. H. Fenton[1]) discutirt für das Oxydationsproduct der Weinsäure die Formeln:

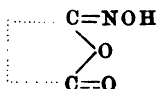


Die erstere würde die optische Activität erklären[2]). Möglicherweise läfst die Activirbarkeit auch für andere Körper eine Entscheidung über die tautomeren Formen zu.

Den Formylphenylessigester hat W. Wislicenus[3]) in einer festen und in einer flüssigen Form erhalten. Letztere allein giebt mit Eisenchlorid eine intensive (blauviolette) Färbung. Der feste Ester hat saure Eigenschaften und dürfte daher der Enolform (II) entsprechen:



Die Frage nach der Constitution der Bernstein- und Phtalsäureester ist insofern ihrer Lösung näher gerückt, als R. Meyer[4]) nachweisen konnte, dafs sowohl aus Phtalylchlorid und Alkoholen als aus Silberphtalat und Jodalkylen identische Ester entstehen. Die Analogie zwischen Phtalsäureäther und Bernsteinsäureäther erstreckt sich auch auf das Verhalten gegen Hydroxylamin[5]):



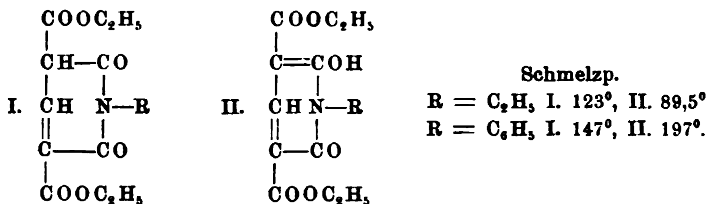
Gelegentlich der Feststellung der Constitution der Tetrinsäure spricht sich L. Wolff[6]) dahin aus, dafs das Gesammtverhalten der Säure am besten der folgenden Formel I entspricht:



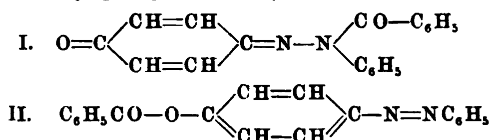
Die Fixirung zweier gut charakterisirten Verbindungen, welche den folgenden tautomeren Schematen entsprechen, ist E. Haufsmann[7]) und G. Band[8]) geglückt:

---

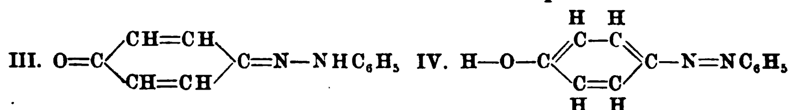
[1]) Journ. chem. Soc. 1895, 1, 774; vergl. H. J. Horstmann Fenton, Chem. News 72, 164. — [2]) S. oben S. 144. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 767. — [4]) l. c. 28, 1577. — [5]) G. Errera, Gazz. chim. ital. 25, 2, 21, 263. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 12. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 285, 405. — [8]) l. c. 285, 422.



Endlich sei angeführt, dafs W. Mc. Pherson[1]) durch Verseifen der beiden ganz verschiedenen Körper (I. Chinonbenzoylhydrazon, II. Benzoyl-p-oxyazobenzol)



nicht das aus I. zu erwartende Chinonphenylhydrazon (III.), sondern in beiden Fällen p-Oxyazobenzol (IV.) erhalten hat, letzteres also als tautomer zwei Reihen von Derivaten entsprechen mufs:



Polymerie.

Seit die neueren Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen auf feste und flüssige Körper anwendbar sind, soweit die Verbindungen löslich erscheinen, ist für die Entscheidung zwischen Polymerie und Isomerie manch werthvolles Material geliefert worden. An dieser Stelle mufs nun in erster Linie auf die Arbeiten J. Traube's hingewiesen werden. Dieser Forscher hat in einer Reihe von Abhandlungen[2]) eine molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichts- und Constitutionsbestimmung ausgearbeitet, deren Princip ebenso wie die von demselben Forscher gegebene Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe in das Gebiet der physikalischen Chemie gehört. Traube fafst seine Resultate in dem Satze zusammen: Bei gleichen äufseren Bedingungen (Druck und Temperatur) sind die Schwingungsräume der Molekeln (molekularen Covolumina) gleich grofs. An einer grofsen Reihe von

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2414; vergl. auch Cap. Theer- und Farbenchemie. — [2]) l. c. 25, 2524; 27, 3173, 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3293; Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 1; 8, 12, 77, 323, 338.

Kohlenwasserstoffen [1]) zeigt Traube, dafs die von ihm berechneten Molekularvolumina gegenüber den beobachteten um 4 bis 6,3 ccm abweichen; da die Verdoppelung des Molekulargewichts aber einen Unterschied von 25,9 ccm bedingen würde, so kann mit Hülfe dieser Methode zwischen mono- und bimolekularer Gröfse zuverlässig unterschieden werden. Die Berechnung der Molekularvolumina (V_m) für die einfache Formel eines Kohlenwasserstoffs geschieht auf folgendem Wege:

I. Aus der Beobachtung:

$$\left.\begin{array}{l} s = \text{specifisches Gewicht} \\ m = \text{Molekulargewicht} \end{array}\right\} V_m = \frac{m}{s}.$$

II. Für die Vorausberechnung:

Atomvolumen des Kohlenstoffs . . .	9,9	ccm
„ „ „ Wasserstoffs . . .	3,1	„
Decrement für Hexamethylenring . .	8,1	„
„ „ Benzolring = 8,1 + 5,1 .	13,2	„
„ „ Aethylenbindung . . .	1,7	„
„ „ Acetylenbindung [2]) .	2 × 1,7	„

$\Sigma n\,C$ = Summe der Producte der Atomconstanten mal Atomzahl,
25,9 = mol. Dilatationsconstante,
R = Ringe,
q = Aethylenbindung,
r = Acetylenbindung,
p = Anzahl der drei letzten Decrementarten.

Es gilt dann im Mittel bei 15°:

$$V_m = \Sigma n\,C + 25,9 - (pR + q + r).$$

Die sämmtlichen untersuchten flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe erwiesen sich nach dieser Methode als monomolekular.

Der Uebergang einfacher Formen in bi- oder polymere Producte wird häufig auf die katalytische oder additionelle Wirkung geringer Beimengungen zurückgeführt. J. U. Nef [3]) hat diese Idee (Anlagerung und Wiederabspaltung) bei den Cyanverbindungen durchgeführt und mit seinen Beobachtungen im Einklang befunden. So lassen sich z. B. Chlor- und Bromcyan in vollkommen reinem und trockenem Zustande monatelang unverändert aufbewahren, Spuren Wasser oder Halogenwasserstoff aber erzeugen sofort Cyanurhaloïde.

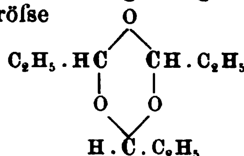
Neue Beispiele der Polymerisation sind nur wenige bekannt geworden. Wir erwähnen die folgenden:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2924. — [2]) Bedarf noch einer wenn auch geringen Correctur (Traube). — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 287, 357.

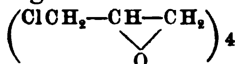
Für das Paranthracen haben Orndorff und Cameron[1]) nunmehr erwiesen, dafs es sich um ein Bimeres handelt, was schon nach Elb's Versuchen wahrscheinlich war. Die genannten Autoren stellten bei dieser Gelegenheit Betrachtungen über die räumliche Anordnung der Anthracen- und Paranthracenringe[2]) an.

Die Propionmeta- und -paraldehyde[3]) haben, ebenso wie dies früher für die Acetverbindung nachgewiesen wurde, die gleiche dreifache Molekulargröfse



Ihr Verhältnifs ist also das von Stereoisomeren.

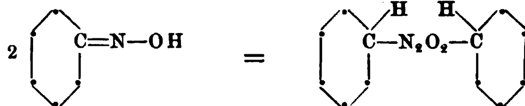
Für das polymere Epichlorhydrin machte E. Paternò[4]) die vierfache Molekulargröfse wahrscheinlich:



Der Körper verhält sich wie ein Alkohol und besitzt noch reactionsfähiges Chlor.

E. Mulder[5]) hat eine polymere gummiartige Modification der Brenztraubensäure (Parapyruvinsäure) erhalten, die ebenso wie die früher[6]) gewonnenen bimeren Brenztraubensäureanilide und -toluide nicht mehr mit Phenylhydrazin reagirt.

Dafs die Nitrosochloridpaare des Pinens und Limonens im Verhältnifs der einfachen und doppelten Molekulargröfse stehen, geht aus den Bestimmungen A. v. Baeyer's[7]) und O. Wallach's[8]) hervor. Die α-Verbindung entspricht der einfachen Formel. A. v. Baeyer nimmt an, dafs die Polymerisation durch die Aenderung der Gruppe C=N—OH bedingt ist:



Er unterscheidet die wahrscheinliche Existenz von drei Classen der Bisnitrosylverbindungen:

I. Primäre: Bisnitrosylbenzyl.
II. Secundäre: Limonennitrosylchlorid.
III. Tertiäre: Bisnitrosylcaron.

Die Auflösung der Gruppe N_2O_2 steht noch aus.

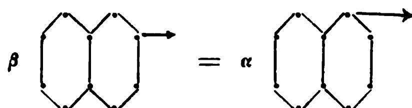
---

[1]) Americ. chem. Journ. 17, 663. — [2]) Vergl. Jahrb. 3, 147. — [3]) W. R. Orndorff u. L. L. Balcom, Amer. chem. Journ. 16, 645. — [4]) Gazz. chim. ital. 24 [2], 541. — [5]) Rec. trav. chim. 13, 345. — [6]) Vergl. C. A. Bischoff u. P. Walden, Jahrb. 3, 147. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 648. — [8]) l. c., S. 1308, 1474.

Umlagerungen.

A. Aenderung des Structurortes.

F. D. Chattaway und W. H. Lewis[1]) hatten beobachtet, dafs β-Chlornapthalin oder -naphtol mit Benzol und Aluminiumchlorid nur α-Phenylnaphtalin liefern, dafs dagegen der Ersatz der freiwerdenden β-Stelle gelingt, wenn man Chlorbenzol und Natrium einwirken läfst. Im ersteren Falle war also eine Umlagerung im Sinne des Schemas:



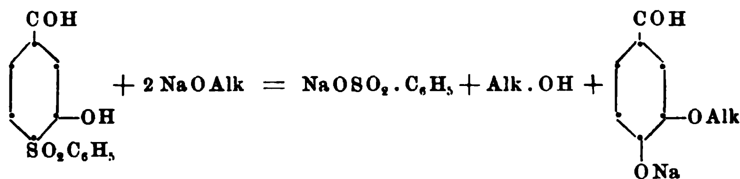
eingetreten. Den umgekehrten Vorgang mufs man annehmen bei der Reaction von α-Bromnaphtalin mit Anilin, da nach den Versuchen von O. Kym[2]) hierbei Phenyl-β-naphtylamin:



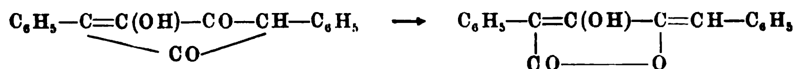
$$C_6H_5—NH—C_{10}H_7$$

erhalten wird.

Aus einer Patentbeschreibung der Firma „Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering[3])" geht hervor, dafs bei Reactionen des folgenden Typus, der für die Vanillinsynthese von Wichtigkeit erscheint, das Alkyl nicht die freiwerdende Parastelle, sondern die Metastelle besetzt:

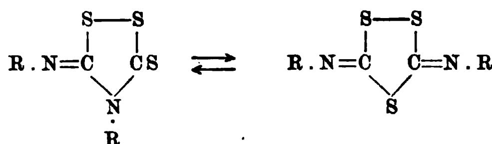


Umlagerungen, wie solche die im vorigen Abschnitte beschriebenen Cumalinderivate von Band und Haufsmann zeigen, ferner die der Oxalyldibenzilketone von L. Claisen und Th. Ewan[4]):



und die der M. Freund'schen Senfölderivate[5]):

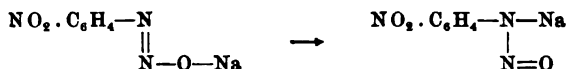
[1]) Journ. chem. Soc. 65, 869. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 327. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 878. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 284, 295. — [5]) l. c. 285, 157, 180.



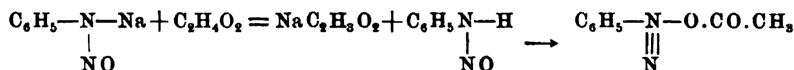
die „ohne Vermittelung eines dritten Körpers“ vor sich gehen, verwerthet E. Bamberger[1]) zur Begründung seiner oben bei den geometrischen Isomeren[2]) erörterten Auffassung über die Diazobenzolcyanide:



Der Einflufs von Säuren und Alkalien, der in den gegebenen Beispielen gleichfalls umlagernd wirkt, ist auch zum Gegenstand von Patenten geworden. So hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik[3]) die Ueberführung der Diazo- in Nitrosaminderivate

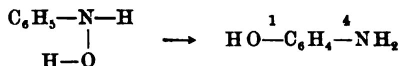


durch Alkali, und die Darstellung von Diazoverbindungen aus Nitrosaminalkalisalzen

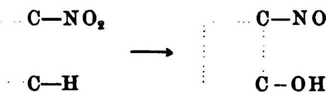


für Zwecke der Farbstoffdarstellung gesichert. —

Das Wandern von Hydroxylen beobachtet man bekanntlich beim Procefs der elektrolytischen Reduction von Nitrokörpern[4]). A. Wohl[5]) hat sich die Umlagerung der Hydroxylaminderivate



in p-Amidophenole patentiren lassen. Als umlagerndes Agens dient verdünnte Schwefelsäure. Diese Erscheinung erinnert an die Umlagerung der α-Nitro-3-8-naphtalindisulfosäure in α-Nitroso-α-naphtoldisulfosäure[6]):



---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 588. — [2]) S. 153. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 256, 525, 667 ff., 1082; D. P. 78874, 80263, 81134, 81202, 81203, 81204, 81206, 84389; vergl. Cap. Theer- und Farbenchemie. — [4]) Vergl. Jahrb. 4, 202. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 950; D. P. 83433. — [6]) P. Friedländer, l. c. 28, 1535.

Dafs nicht allein Hydrazoverbindungen zu Diaminen umgelagert werden können:



$$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 \longrightarrow NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2,$$

sondern auch primäre Hydrazine, zeigten J. Thiele und L. N. Wheeler[1]).

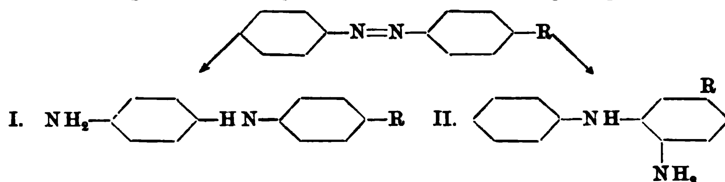
So wurde aus Phenylhydrazin und rauchender Salzsäure das p-Phenylendiamin gewonnen:



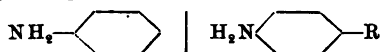
$$C_6H_5—NH—NH_2 = NH_2—\overset{1}{C_6}\overset{4}{H_4}—NH_2.$$

Ist die p- (oder beim Naphtalin die β-) Stelle besetzt, so bleibt die Umlagerung aus.

Die neben den „Parasemidin-“ (I) möglichen „Orthosemidin-“ (II) Umlagerungen hat P. Jacobson[2]) schon seit längerer Zeit zum Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gemacht:



Neben diesen Vorgängen spielt sich bei der Reduction der Azokörper (untersucht wurden namentlich Azophenoläther [$R = OC_2H_5$]) eine Spaltung ab:



Für die Beurtheilung der bei diesen Reactionen mafsgebenden Einflüsse bieten die quantitativen Bestimmungen der neben einander erhaltenen Endproducte[3]) ein ungemein werthvolles Material, welches der Autor in Gesetze zusammenfafst. In Bezug auf die Deutung der Ergebnisse mit Zugrundelegung von räumlichen Vorstellungen mufs ich mich leider hier damit begnügen, auf das Original zu verweisen. Was Jacobson[4]) annimmt: „dafs bei gewissen Gruppirungen, z. B.



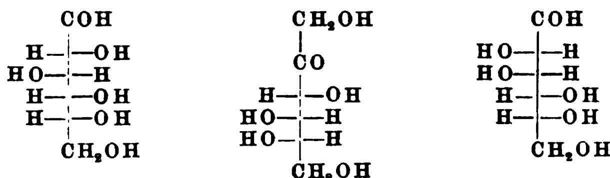
aus räumlichen Gründen der Nebeneinanderstellung der einzelnen Atome, bezw. ihren periodischen Bewegungen Schwierigkeiten er-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1538. — [2]) l. c. 28, 2543 und Liebig's Ann. d. Chem. 287, 99; vergl. Cap. Theer- u. Farbenchemie. — [3]) Liebig's Ann. 287, 106. — [4]) l. c. S. 122.

wachsen", ist nichts anderes als der zuerst von mir eingeführte Begriff: „Collision der Schwingungsbahnen".

B. Aenderungen des Raumortes.

Solche kommen neben Aenderungen des Structurortes in Betracht bei den von C. A. Lobry de Bruyn und W. A. van Ekenstein[1]) bewirkten wechselseitigen Umwandlungen von Glucose (I), Fructose (II) und Mannose (III):

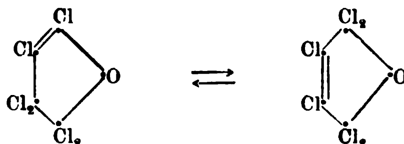


Jeder dieser Zucker geht unter dem Einflufs von Hydroxylionen (Alkalien, Erdalkalien, Natriumacetat, Ammoniak etc.) über in die zwei anderen. Auf die hieraus gezogenen Schlüsse über die Processe im Pflanzengewebe und auf die speculative Verwerthung der Erscheinung für die Deutung der Multirotation kann hier nur hingewiesen werden.

Das Wesen der Umlagerungen der Zimmt-, Iso- und Allozimmtsäure ist trotz neuer Versuche noch nicht befriedigend erklärt. Es mag daher nur angeführt werden, dafs E. Erlenmeyer[2]) die gewöhnliche Zimmtsäure aus der künstlichen Iso- und aus der Allosäure auf dem gleichen Wege erhalten hat, auf welchem früher C. Liebermann die natürliche Isosäure in die gewöhnliche Zimmtsäure übergeführt hatte und dafs die Allosäure durch Bromzink in die Isosäure verwandelt wird.

C. Liebermann fand neuerdings[3]), dafs die unter dem Einflufs des Sonnenlichtes sich vollziehende Umlagerung aromatischer Allosäuren (Zimmt-, Furfurakryl-, Cinnamylidenessig-) in die beständigeren Stereoisomeren als eine allgemeine Gruppenreaction anzusehen ist.

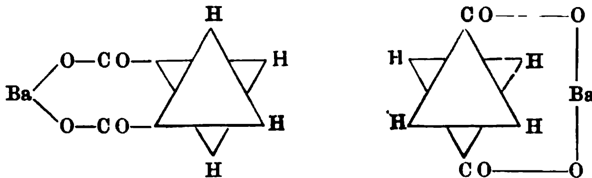
Die Deutung der reciproken Umwandlung der gechlorten Keto-R-pentene:



[1]) Rec. trav. chim. **14**, 103, 156, 203; Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3078. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. **287**, 15. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1447.

welche F. W. Küster[1]) quantitativ und zeitlich studirte, ist dadurch erschwert, dafs die gezeichneten Formeln noch nicht völlig sicher bewiesen sind. Die Arbeit hat ihren Werth darin, dafs aufser den vorläufig unvollendet gebliebenen Studien von J. Wislicenus[2]) bisher keine umkehrbare Reaction erster Ordnung genauer verfolgt wurde, die zu einem homogenen Gleichgewichte führte.

Auch die Deutung des neuen Baryumsalzes der Bernsteinsäure, welches M. Siegfried gelegentlich der Zersetzung des Carniferrins (aus Fleischextract) durch Barytwasser erhielt, ist augenblicklich nicht zu geben. Die Frage, ob Polymerie oder Umwandlung im Sinne der dynamisch-isomeren Formen[3])



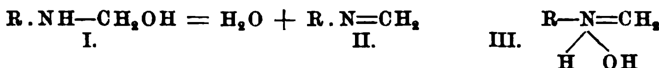
in Betracht kommt, läfst der Autor noch offen.

Abspaltungen.

1. Austritt von Wasser.

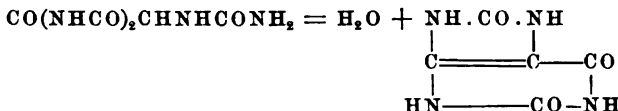
Bemerkenswerth erscheinen folgende drei Beobachtungen:

Die einfach methylirten Aminomethylalkohole verlieren durch kaustisches Kali bei gewöhnlicher Temperatur Wasser:



Löst man das Imin (II) in Wasser und behandelt mit Kaliumcarbonat, so scheidet sich das dem Hydrat I isomere III ab[4]).

Die schmelzende Oxalsäure haben E. Fischer und L. Ach[5]) als wasserentziehendes Mittel benutzt, um Pseudoharnsäure in Harnsäure zu verwandeln:



[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 160. — [2]) l. c., S. 178. — [3]) Vergl. C. A. Bischoff, Jahrb. 1, 135. — [4]) L. Henry, Bull. Acad. Roy. de Belgique [1], 29, 23. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2473.

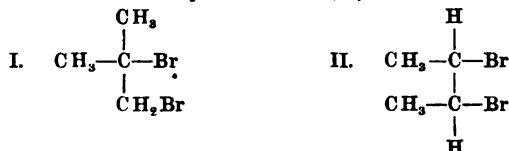
Thionylchlorid wirkt auf Aldoxime nach Ch. Moureu[1]) wasserentziehend:



$$R{-}CH{=}N{-}OH + SOCl_2 = SO_2 + 2HCl + R.CN.$$

2. Austritt von Halogenen.

R. Otto und K. Mühle[2]) klärten die Analogie auf, welche zwischen der Wirkung von Natrium und anderen Metallen einerseits und von Natriummercaptiden andererseits in Bezug auf die Erzeugung von Alkylenen aus Dihalogenethanen besteht. Soweit die vorliegenden Erfahrungen reichen, gehen alle Halogenalkylene mit weniger als vier Kohlenstoffatomen durch beide Reagentienarten in ungesättigte Kohlenwasserstoffe über. Nur Isobutylen- (I) und Pseudobutylenbromid (II)



verlieren ihre Bromatome nicht beim Behandeln mit Metall.

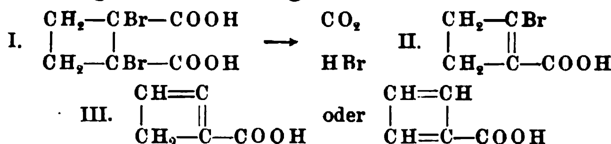
3. Austritt von Halogenwasserstoff.

Genauer studirt hat A. Michael[3]) das Verhalten der Monohalogenmaleïn- und -fumarsäuren:



Er findet seine Resultate nicht im Einklange mit den stereochemischen Deductionen, nach welchen unter gleichen Bedingungen die erstere Configuration wegen der cis-Stellung von Halogen und Wasserstoff leichter reagiren müfste. Die Säuren des zweiten Typus spalten leichter Halogenwasserstoff ab, wie quantitative und zeitliche Versuche ergaben.

W. H. Perkin[4]) beobachtete, dafs die Abspaltung von Bromwasserstoff aus der cis-Dibromtetramethylendicarbonsäure (I) bei dem zweiten Körper stehen bleibt, so dafs das Gebilde III nicht zu erhalten war, was vermuthlich mit den Spannungsverhältnissen der Ringe zusammenhängt:

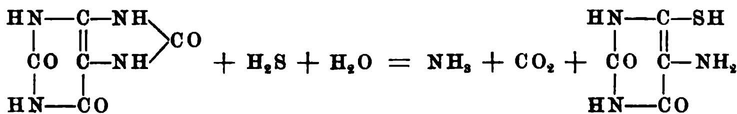


[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1067. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 517. — [3]) l. c. 52, 305. — [4]) Journ. chem. Soc. 65, 950.

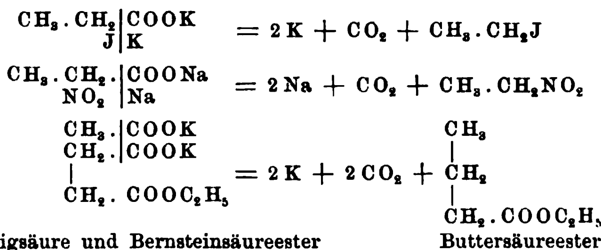
4. Austritt von Kohlensäure.

A. Michael[1]) glaubt aus seinen Untersuchungen der Silbersalze der Brommaleïn- und fumar-, sowie der Bromcitra- und -mesaconsäure schliefsen zu müssen, dafs die Wislicenus'sche Annahme nicht bestätigt sei, da gerade die maleïnoiden Modificationen leichter Kohlendioxyd abgeben. Da aber noch nicht ganz aufgeklärt wird, was alles bei diesen Reactionen entsteht: Propiolsäure, Tetrolsäure, Allylen, so kann man ihnen vorläufig kein besonders Gewicht für die Lösung des Problems beilegen.

Eigenthümlich erscheint die gleichzeitige Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak, welche E. Fischer und L. Ach[2]) bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Harnsäure beobachteten. Dabei entsteht das „Thiouramil":

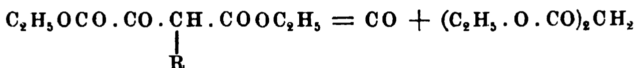


Die Abspaltung von Kohlensäure aus fettsauren Salzen durch den Strom kann durch besondere Versuchsanordnung und Combinationen verschiedener Mischungen zu interessanten Substitutionen und Verkettungen auf elektrolytischem Wege benutzt werden, wie folgende, einer gröfseren Arbeit von W. v. Miller und H. Hofer[3]) entnommene Beispiele zeigen:



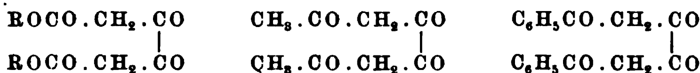
5. Austritt von Kohlenoxyd.

Die im Vorjahre referirten Beobachtungen von W. Wislicenus[4]) sind weiter dahin ergänzt worden, dafs ein glatter Verlauf der Reaction nur bei den Monosubstituten des Oxalessigesters, nicht aber bei dem Dimethylderivat zu beobachten ist:

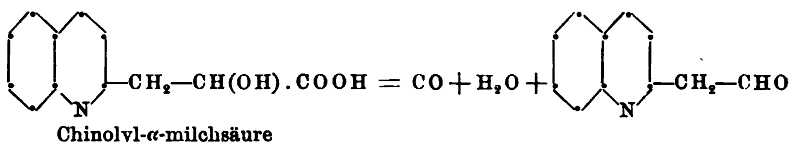


[1]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 313, vergl. auch 326. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 157. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2427. — [4]) Jahrb. 4, 178.

Anderweitige Körper[1]), die eine analoge Spaltung erleiden, sind gewisse Orthodiketone, z. B.:



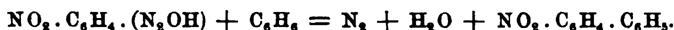
Die Zersetzungen sind indefs hier complicirt und finden zwischen 200 bis 250° statt. Die Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser mittelst Schwefelsäure haben neuerdings A. Einhorn und P. Sherman[2]) als beste Methode zur Darstellung des Chinolinessigsäurealdehyds angewendet:



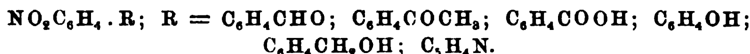
Chinolyl-α-milchsäure

6. Austritt von Stickstoff.

Die Zersetzung der Isodiazohydrate führte zur Synthese von Ringverkettungen, wie folgende Gleichung illustrirt:


$$NO_2.C_6H_4.(N_2OH) + C_6H_6 = N_2 + H_2O + NO_2.C_6H_4.C_6H_5.$$

Darüber, wie der Mechanismus dieses Processes zu deuten sei, gehen die Ansichten E. Bamberger's[3]) und O. Kühling's[4]) aus einander. Letzterer Autor verkuppelte mit Hülfe von Acetylchlorid verschiedenartige Reste mit dem p-Nitrophenyl:


$$NO_2C_6H_4.R;\ R = C_6H_4CHO;\ C_6H_4COCH_3;\ C_6H_4COOH;\ C_6H_4OH;\ C_6H_4CH_2OH;\ C_5H_4N.$$

Additionen.

1. Anlagerung von Wasser.

Auf die künftige Erforschung der Gesetze, nach welchen die Addition von Wasser an ungesättigte, sowie an sogenannte gesättigte organische Verbindungen erfolgt, mögen vielleicht einmal die Speculationen über die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs[5]) und die Betrachtung der räumlichen Verhältnisse[6]) fördernd wirken.

---

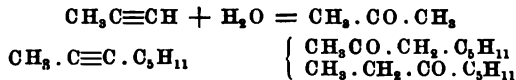
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 812. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 287, 39. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 403. — [4]) l. c. S. 41, 523. — [5]) J. W. Brühl; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2866; W. Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. 52, 420. Chem.-Ztg. 1895, S. 2297. — [6]) R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 16, 139.

Directe Wasseraddition bei 325° erzielte A. Desprez[1]) bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe. Das Acetylen selbst liefert Acetaldehyd:



$$HC\equiv CH + H_2O = CH_3CHO.$$

Die Abkömmlinge desselben werden in Methylketone verwandelt, wobei die mit symmetrischer Formel ein Aceton, die mit unsymmetrischer die beiden durch die Theorie angezeigten Ketone liefern:

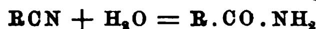


$$CH_3C\equiv CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3$$

$$CH_3.C\equiv C.C_5H_{11} \quad \begin{cases} CH_3CO.CH_2.C_5H_{11} \\ CH_3.CH_2.CO.C_5H_{11} \end{cases}$$

Bei dem Interesse, welches die etwaige Ueberführung des jetzt im Grofsen darstellbaren Acetylens in Alkohol erweckt, ist es erwähnenswerth, dafs T. Krüger und M. Pückert[2]) genauere Angaben über die Darstellung von Aethylidendijodid bezw. Acetaldehyd aus Acetylen gemacht haben.

Die Addition von Wasser an die Nitrilgruppe:



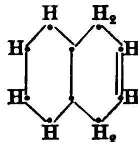
$$RCN + H_2O = R.CO.NH_2$$

ist von J. J. Sudborough[3]) bei Dibrombenzonitrilen nach einem verbesserten Verfahren durchgeführt worden, indem die Nitrile mit dem 25 bis 30fachen Gewichte 90procentiger Schwefelsäure eine Stunde lang auf 120 bis 130° erhitzt wurden.

2. Anlagerung von Wasserstoff.

a) an C = C.

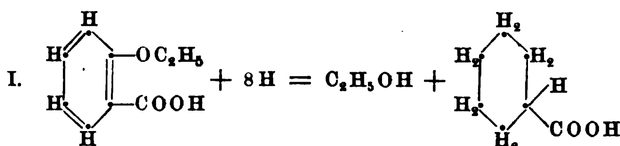
E. Bamberger und W. Lodter[4]) zeigten, wie man mittelst Alkohol und Natrium das Naphtalin in das Dihydroproduct verwandeln kann:



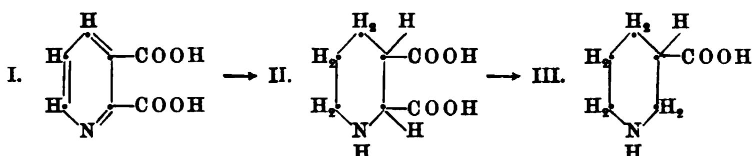
Die Ueberführung der m-Oxybenzoësäure und ihrer Derivate in die Hexahydroproducte durch das eben genannte Reductionsmittel hat sich A. Einhorn[5]) patentiren lassen. Die Körper sollen pharmaceutische Verwendung finden. Bei der Reduction der Aethylsalicylsäure (I) findet gleichzeitig Elimination der Gruppe OC_2H_5 statt[6]):

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] 2, 209. — [2]) Chem. Ind. 1895, S. 454. — [3]) Journ. chem. Soc. 67, 601. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 74. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 694; D. R.-P. 81443. — [6]) A. Einhorn und L. L. Lumsden, Liebig's Ann. d. Chem. 286, 265.

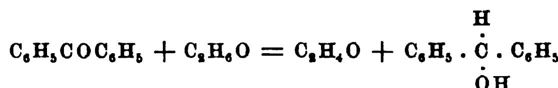


Die Chinolinsäure (I) verliert bei der Reduction in amylalkoholischer Lösung eine Carboxylgruppe und giebt Hexahydronicotinsäure (III). In äthylalkoholischer Lösung entstehen die erwarteten stereoisomeren Hexahydrochinolinsäuren (II):



b) an C = O.

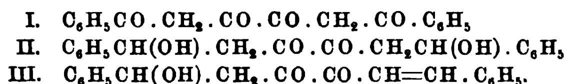
W. Kerp[1]) beobachtete, dafs Aethylalkohol bei 300 bis 320° das Benzophenon in Benzhydrol überführt:



$$C_6H_5COC_6H_5 + C_2H_6O = C_2H_4O + C_6H_5 . \overset{H}{\underset{OH}{C}} . C_6H_5$$

Analog gelang die Addition zweier Wasserstoffatome an das Diphenylenketon.

Das Oxalyldiacetophenon (I) nimmt nach P. F. Schmidt[2]) beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure vier Wasserstoffatome auf (II). Das Product zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig zu dem Gebilde (III):



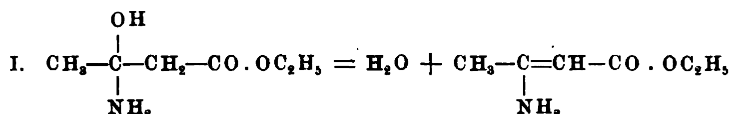
I. $C_6H_5CO . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$
II. $C_6H_5CH(OH) . CH_2 . CO . CO . CH_2CH(OH) . C_6H_5$
III. $C_6H_5CH(OH) . CH_2 . CO . CO . CH{=}CH . C_6H_5$.

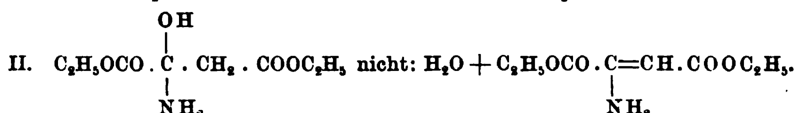
3. Anlagerung von Ammoniak.

Während bekanntlich das Additionsproduct von Ammoniak an Acetessigester sehr unbeständig ist und bei niederen Temperaturen in Amidocrotonester übergeht (I)[3]), fanden W. Wislicenus und W. Beckh[4]), dafs das Ammoniakadditionsproduct des Oxalessigesters (II) beständiger ist und sich nicht in den Amidomaleïn- (oder Fumar) -ester überführen läfst:

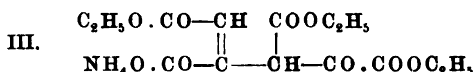
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1476. — [2]) l. c. 28, 1207. — [3]) N. Collie, Liebig's Ann. d. Chem. 226, 247. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 789.

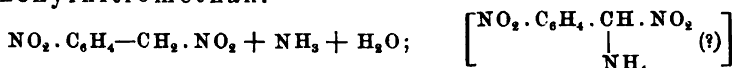




Unter Zusammentritt zweier Molekeln von II, Austritt von Alkohol und Ammoniak bildet sich das Ammoniumsalz der Aconitoxalestersäure (III), welche von Claisen und Hori[1]) aus Oxalessigester und Kaliumacetat dargestellt ist:

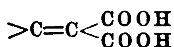


Bemerkenswerth erscheint ferner die von A. F. Holleman[2]) beschriebene Combination von Ammoniak mit Paranitrophenylnitromethan:



4. Anlagerung von Halogenen.

C. Liebermann[3]) führt die den Säuren



mangelnde Additionsfähigkeit darauf zurück, dafs die negativen Gruppen (Carboxyle) die Aufnahme von Halogen an dem diese Gruppen bindenden Kohlenstoff erschweren. Verestert man die Säuren, hebt man also theilweise den negativen Charakter auf, so findet Addition statt.

Die Addition von Brom an Tetrolsäure verläuft verschieden, je nachdem im Sonnenlicht oder im Dunkeln gearbeitet wird. Auch die Natur und Concentration der Lösungsmittel ist von Einflufs. So entstehen z. B. in Tetrachlorkohlenstofflösung im Licht: Tribromcrotonsäure, im Dunkeln Gemische der beiden Dibromcrotonsäuren (A. Pinner[4]):



---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 120. — [2]) Rec. trav. chim. **14**, 126. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 143. — [4]) l. c. **28**, 1877.

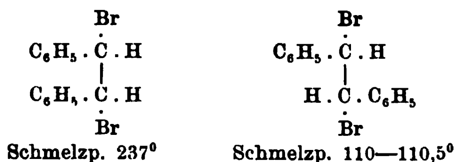
Ueber die Ausführung von Bromadditionen hat auch A. Michael[1]) detaillirte Vorschriften veröffentlicht. Seine Resultate führen ihn zur Aufstellung folgender Sätze:

„Bei der einmaligen Addition von Brom zu einem Derivat des Acetylens, das durch Ersatz von dessen Wasserstoff durch negative Radicale (COOH, $COOC_2H_5$, C_6H_5) gebildet ist, entsteht ein Gemisch von zwei alloïsomerischen Additionsproducten, vorwiegend die höher schmelzende (fumaroïde) Modification."

„Durch Addition von Brom zu beiden Modificationen einer $\alpha\beta$-ungesättigten α-Bromsäure entsteht die gleiche gesättigte Tribromsäure."

Mit dem letzten Gesetz stimmen auch die Resultate überein, welche V. Valentin[2]) bei der Darstellung der Trichlor- und Tribrombuttersäure aus den α-Chlor- bezw. α-Bromcroton- und -isocrotonsäuren erhielt. Ebenso lieferten die beiden geometrisch-isomeren β-Chlorcrotonsäuren[3]) dieselbe α-$\beta\beta$-Trichlorbuttersäure.

Die Studien von J. Wislicenus und F. Seeler[4]) über die Addition von Brom an Stilben führten zu den beiden Dibromüren:



Schmelzp. 237° Schmelzp. 110—110,5°

Mit diesen Körpern stehen in genetischem Zusammenhang die beiden Bromstilbene:



ölförmig Schmelzp. 31°.

Bei der Einwirkung von Chlorjod bezw. Chlorjodsalzsäure (JCl + ClH) auf Zimmtsäure erhielt E. Erlenmeyer[5]) Phenyljodhydracrylsäure (I) und Phenylchlorjodpropionsäure (II):



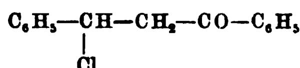
Beide Körper sind sehr reactionsfähig.

5. Anlagerung von Halogenwasserstoff.

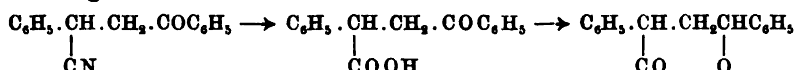
Im Einklang mit zahlreichen sonstigen Erfahrungen steht der von R. Anschütz und W. F. Montfort[6]) erbrachte Nach-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 291. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2661. — [3]) Wl. Szenic und R. Taggesell, l. c. 28, 2665. — [4]) l. c. 28, 2693. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 263. — [6]) l. c. 284, 1; vergl. H. Rupe und F. Schneider, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 957.

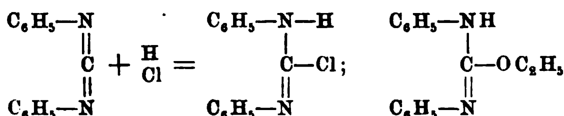
weis, dafs auch bei der Addition von Chlorwasserstoff an das Benzalacetophenon das Chloratom sich soweit als möglich von der CO-Gruppe entfernt. Für das Product:



wurde durch Ueberführung in ein γ-Lacton der Beweis der Stellung des Chloratoms erbracht:



An Carbodiphenylimid lagert sich Chlorwasserstoff zufolge der Mittheilung von F. Lengfeld und J. Stieglitz[1]) folgendermafsen an:



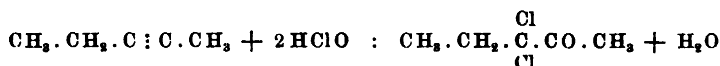
Das Halogenatom ist der normalen Umsetzung mit $NaOC_2H_5$ fähig.

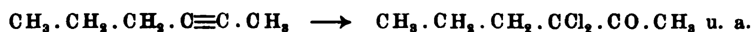
Schliefslich sei auch bei dieser Reactionsgruppe auf die von den üblichen stereochemischen Auffassungen abweichende Darstellung A. Michael's[2]) hingewiesen:

„Bei der einmaligen Addition von Halogenwasserstoff zu einer $\alpha\beta$-ungesättigten Säure der Acetylenreihe bildet sich gänzlich oder zum gröfsten Theil direct eine β-Halogensäure von der höher schmelzenden fumaroïden Modification.“

6. Anderweitige Anlagerungen.

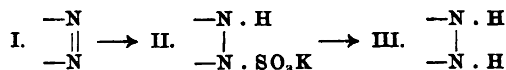
Al. Faworsky[3]) studirte die Einwirkung von unterchloriger Säure auf substituirte Acetylene und gewann aus:





H. v. Pechmann[4]) fand seine Vermuthung, dafs, ebenso wie die Azogruppe[5]), auch die Diazogruppe (I) die Fähigkeit besitzen könne, schwefligsaure Alkalien zu addiren, sowohl in der aromatischen wie in der Fettreihe bestätigt:

[1]) Amer. chem. Journ. 17, 98. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 323. — [3]) l. c. 51, 533. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28. 863, 1847. — [5]) Spiegel, l. c. 18, 1479.



Die Additionsproducte (II) zerfallen beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und in Hydrazin (III).

Substitutionen.

Die von mir wiederholt betonte Nothwendigkeit, bei allen chemischen Reactionen die räumlichen Verhältnisse der Agentien in Betracht zu ziehen, wird mehr und mehr anerkannt. So haben P. Petrenko-Kritschenko, L. Pissarschewsky und M. Herschkowitsch[1]) eine systematische Untersuchung der Ketonreactionen begonnen und schon den Einfluſs der Substituenten, u. a. bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, erkannt:

1. Chlorirung.

Bei den Trisubstituten des Acetondicarbonesters tritt der Einfluſs der „Gröſse" des Radicals hervor: Trimethylproduct reagirt mit Phosphorpentachlorid, Triäthylproduct gar nicht. — Von speciellen Chlorirungen erwähnen wir:

Methylalkohol wird von Chlor um so leichter angegriffen, je mehr Wasser er enthält. Es entstehen[2]):



Normaler Propylalkohol liefert[3]) Dichlorpropyläther:



der leicht durch kochendes Wasser zu Chlorpropionaldehyd gespalten wird:



Isopropylalkohol wird in Tetrachloraceton übergeführt:



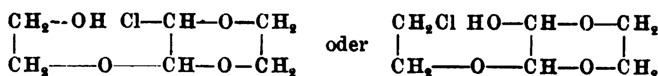
Aethylenglycol gab bei der Chlorirung[5]) ein leicht in Glyoxal (II) übergehendes Product (I):



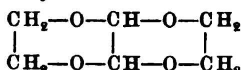
ferner Aethylenchlorhydrin $ClCH_2 \cdot CH_2OH$ und ein complicirtes Product:

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 52. — [2]) A. Brochet, Compt. rend. 121, 130. — [3]) l. c. 121, 648. — [4]) l. c. 119, 1270. — [5]) L. Donciu, Monatsh. f. Chem. 16, 1.



welches durch Natriumäthylat in die Verbindung



übergeführt werden konnte.

Hexachlorphenol, seither aus Pentachloranilin oder Anethol erhalten, wurde durch E. Barral[1]) durch Weiterchloriren des Trichlorphenols mittelst Antimonpentachlorid gewonnen. Es sollen zwei Modificationen (Schmp. 107° und Schmp. 46°) existiren.

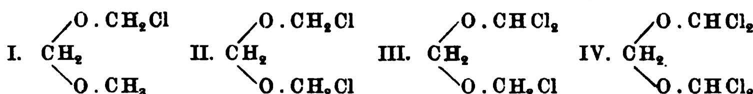
Durch Fortsetzung dieser Reaction hat derselbe Autor drei Octochlorphenole[2]) erhalten, die beständiger sind als die Hexaderivate.

Die Ueberführung des Hydrochinons in ein Dichlorproduct mittelst Sulfurylchlorid ist nach A. Peratoner und A. Genco[3]) kein einfacher Procefs. Es spielt nämlich bei demselben die schweflige Säure

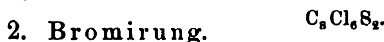


eine reducirende Rolle, ebenso wie das Chlor eine oxydirende.

Das Methylal, von welchem früher die Chlorirungsstufen I und II bekannt waren, ist neuerdings von A. de Sonay[4]) in ein Tri- (III) und in zwei Tetrachlorderivate übergeführt worden:



Eine Perchlorirung des $\alpha\alpha$-Dithienyls wurde von O. Eberhard[5]) durch Erhitzen der niederen Chlorirungsstufen mit Sulfurylchlorid im Rohr erzielt:



2. Bromirung.

W. Vaubel[6]) hat aus seinen Studien über das Verhalten der Benzolderivate zu nascirendem Brom folgende, zum Theil schon früher bekannte Gesetzmäfsigkeiten abgeleitet:

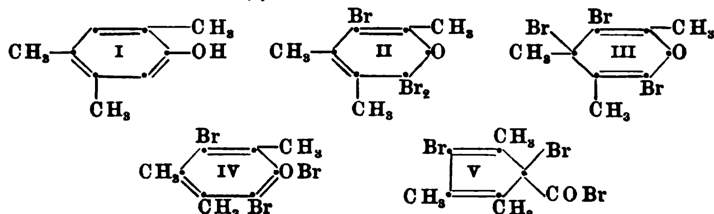
Der Eintritt von Brom in NH_2- u. OH-Substitute erfolgt in der Ortho- und Parastellung. Sind die genannten Gruppen selbst in diesen Positionen, so wird die Bromaufnahme verhindert und es findet Oxydation statt. Die Alkyl- und Acetylderivate der genannten Gruppen üben einen geringeren orientirenden Einflufs aus.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 557. — [2]) l. c. 13, 490. — [3]) Gazz. chim. ital. 24 [2], 375. — [4]) Bull. de l'Acad. Roy. d. scienc. de Belgique [3] 28, 102. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2386. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 417.

Die Substituenten CH_3, NO_2, Hl, SO_3H, COOH, N=NR, N=NCl verhindern den Eintritt des Broms nicht, falls dieselben sich in o- und p-Stellung zum NH_2 oder OH befinden; dabei sind in den letzten Fällen COOH- oder SO_3H-gruppen selbst durch Brom ersetzbar.

Ein eigenthümliches Tribromproduct hat K. Auwers[1]) aus Pseudocumenol (I):



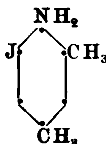
erhalten. Die zahlreichen Umsetzungen, welche an diesem Körper studirt worden, stehen mit keiner nach Analogien aufstellbaren Formel (Beispiele II—V) in vollem Einklang.

Auf die neuen Bromirungen in der Chinolingruppe[2]) kann hier nur hingewiesen werden, ebenso wie auf die in dieser Gruppe durchgeführte

3. Jodirung.

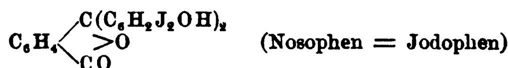
Seit dem grofsen Erfolg, welchen das Jodoform in der Heilkunde gehabt hat, werden immer neue, analog wirkende Jodpräparate gesucht. Ich erinnere nur an das Jodol (Tetrajodpyrrol). A. Classen[3]) hat sich neuerdings die Jodderivate des Diphenylamins und Carbazols patentiren lassen, welche direct aus den Basen und Jod erhalten werden können, wenn man den freiwerdenden Jodwasserstoff durch Quecksilberoxyd bindet.

Die Jodirung des m-Xylidins ist M. Kerschbaum[4]) mittelst Chlorjod gelungen:

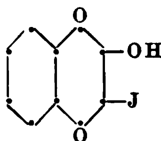


Bei der unter verschiedenen Bedingungen bewirkten Jodirung des Phenolphtaleïns gelangten A. Classen und W. Löb[5]) stets zu denselben Tetrajodproducten:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2888 ff. — [2]) A. Claus u. A., Journ. f. prakt. Chem. 51, 477 ff.; 52, 536; vergl. D. R.-P. 78880; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 256. — [3]) l. c. 28, Ref. 698; D. R.-P. 81928. — [4]) l. c. 28, 2798. — [5]) l. c. 28, 1603.



Das **Oxynaphtochinon** haben **F. Kehrmann** und **B. Mascioni**[1]) in „Jodnaphtalinsäure“:



übergeführt.

Einige neue **Jodbasen** werden, wie im Vorjahre, im Absatz III des Schlufscapitels erwähnt werden.

Ehe wir die Halogene verlassen, wollen wir noch eine kleine Zusammenstellung interessanter Reactionen geben, welche als

4. **Substitution des Halogens durch Hydroxyl**

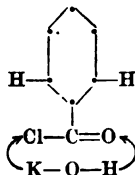
bezeichnet werden können.

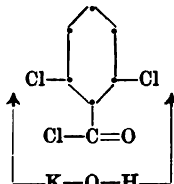
Gerade die moderne Erweiterung der Stereochemie drängt dazu, auch bei solchen einfachen Vorgängen nach dem Einfluss der an der Reaction selbst nicht betheiligten, aber zu Reactionsstellen in räumlicher Nähe befindlichen Molekularbestandtheilen zu forschen.

J. J. **Sudborough**[2]) fand, dafs **Benzoylchloride**, welche in keiner der beiden Orthostellungen durch Halogen ersetzt sind, leicht durch Alkalilauge gespalten werden:


$$R.COCl + 2KOH = H_2O + KCl + R.CO.OK.$$

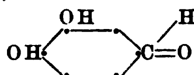
Eintritt eines Halogens in o-Stellung erhöht die Beständigkeit des Chlorids, noch mehr der weitere Eintritt von Halogenatomen. Dies scheint mir ein recht eclatanter Fall eines labilen Gleichgewichtes zu sein, indem die Alkalimolekel, von allen Chloratomen angezogen, in deren Nähe hin und her schwingt, ohne sich dem zum Austausch geeigneten bis zu der nöthigen minimalen Entfernung nähern zu können, wie es folgende, allerdings sehr primitive Schemata veranschaulichen mögen:





[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 345. — [2]) Journ. chem. Soc. 67, 587.

Die Abspaltung von Halogen aus den Monohalogenoxybenzaldehyden soll durch Natron, Kali, Erdalkalihydraten etc. bei 150 bis 220° bei Anwesenheit von Wasser oder Spiritus erreichbar sein. H. Baum[1]) erzeugt so aus Bromoxybenzaldehyd den Protocatechualdehyd:



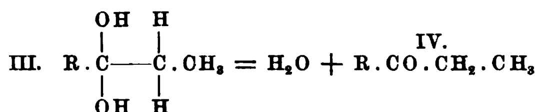
sowie aus Bromsalicylaldehyd einen Dioxybenzaldehyd. Hydroxyl erleichtert also auch hier die Auslösung des Broms.

Die Umsetzung des Benzalchlorids und Benzotrichlorides durch Wasser, die sonst erst bei 140 bis 190° eintritt, findet nach P. Schultze[2]) schon bei gewöhnlichem Druck und Wasserbadtemperatur statt, wenn eine kleine Menge Eisensalz, z. B. Ferribenzoat, die Reaction unter Salzsäureentwickelung einleitet.

Schliefslich sei die interessante Beobachtung erwähnt, dafs nach O. Wallach und F. J. Pond[3]) Bromide des Typus I



durch alkoholisches Alkali sich in Ketone (IV) verwandeln können, wobei eine Wanderung (III) der nascenten Hydroxylgruppen:



angenommen werden mufs.

5. Nitrirung.

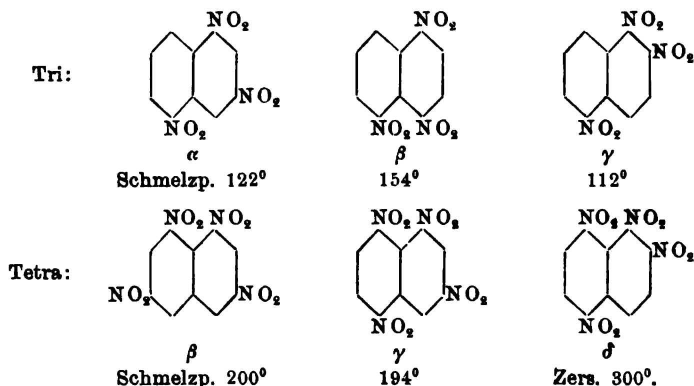
Die Fortsetzung der Studien von M. Konowalow[4]) über seine Nitrirmethode hat neuerdings[5]) u. a. folgende Ergebnisse erbracht:

1. In der Fettreihe läfst sich die Gruppe CH— leichter als andere nitriren.

2. In der aromatischen Reihe tritt die Nitrogruppe bei Anwesenheit schwacher Salpetersäure vorwiegend an das Kohlenstoffatom, welches direct mit Phenyl verbunden ist. Am schwersten verläuft die Nitrirung derjenigen Methylgruppen, welche nicht unmittelbar am Phenyl sitzen. —

Durch Versuche von W. Will[6]) erscheinen die Nitroderivate des Naphtalins folgendermafsen vervollständigt bezw. aufgeklärt:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 803; D. R.-P. 82 078. — [2]) l. c. 28, Ref. 879; D. R.-P. 82 927. — [3]) l. c. 28, 2714. — [4]) Jahrb. 4, 191. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1863. — [6]) l. c. 28, 378.



H. Weidel und E. Murmann[1]) zeigten, dafs die Oxypyridine sich leichter nitriren lassen als das Pyridin und seine Homologen. Auf die von W. Marckwald[2]) gegebenen Deutungen dieser Vorgänge, die gewisse Analogien mit den Benzolreactionen zeigen, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

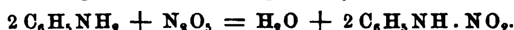
Besonderes Interesse haben in der Neuzeit die Nitrirungen von organischen Basen am Stickstoff erregt. Hierzu sind drei Methoden ausgearbeitet worden:

1. Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Säureamide; so entstehen z. B. primäre Nitramine[3]):



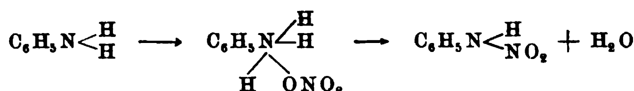
$$NH_2.CO.NH.NO_2;\quad C_2H_5O.CO.NH.NO_2.$$

2. Einwirkung von Stickstoffpentoxyd auf Basen[4]):



$$2\,C_6H_5NH_2 + N_2O_5 = H_2O + 2\,C_6H_5NH.NO_2.$$

3. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrate der Basen[5]):

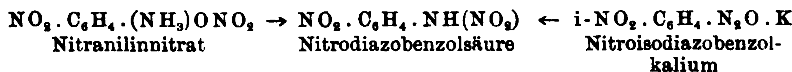


$$C_6H_5N<^H_H \longrightarrow C_6H_5N(H)(H)(H)(ONO_2) \longrightarrow C_6H_5N<^H_{NO_2} + H_2O$$



$$(CH_3)_2NH \longrightarrow (CH_3)_2NH_2ONO_2 \longrightarrow (CH_3)_2.N.NO_2.$$

Die aus den Nitraten der primären aromatischen Basen so hergestellten Nitramine sind identisch mit den aus Isodiazosalzen durch Oxydation gewonnenen Diazosäuren:



$$NO_2.C_6H_4.(NH_3)ONO_2 \rightarrow NO_2.C_6H_4.NH(NO_2) \leftarrow i\text{-}NO_2.C_6H_4.N_2O.K$$

Nitranilinnitrat — Nitrodiazobenzolsäure — Nitroisodiazobenzolkalium

[1]) Monatsh. f. Chem. 16, 749. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2187; 27, 1317. — [3]) Literatur siehe bei J. Thiele und A. Lachmann, Liebig's Ann. d. Chem. 288, 267. — [4]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 584; 28, 399. — [5]) l. c. 537.

6. Sulfirung.

Es sind vielfach neue Sulfosäuren dargestellt worden, die meist ein technisches Interesse haben. Bemerkenswerth mag vielleicht erscheinen, dafs Anthracen [1]) durch Erhitzen mit Alkalibisulfaten auf 140 bis 150° in ein Gemenge von Mono- und β-disulfosäure übergeführt wird.

7. Metallirung.

Die Substitution von Wasserstoff durch Metall haben E. Beckmann und G. Schliebs [2]) an einer Reihe von Körpern studirt, bei denen sowohl die Bindung des Metalls an Kohlenstoff wie auch an Sauerstoff in Betracht kam. Die Resultate sind folgende:

1. Dem Campher-, Menthon-, Desoxybenzoïn- und Acetophenon-Kalium bezw. -Natrium kommt das Drei- oder Vierfache des einfachen Molekulargewichts zu, sowohl in ätherischer als in Benzollösung.

2. Natrium, in Aethyl-, Isopropylalkohol, Dimethyläthylcarbinol oder Phenol aufgelöst, giebt, nach der Erhöhung des Siedepunktes zu schliefsen, monomolekulare Alkoholate, mit Menthol dagegen bimolekulares Natriummentholat.

3. Natrium entwickelt in ätherischer Lösung aus Acetessigester und Malonester die äquivalente Menge Wasserstoff vollständig. Die Na-Verbindungen besitzen in alkoholischer Lösung die einfache Molekulargröfse.

Oxydationen.

1. Luft, Sauerstoff, Ozon.

Wie durch partielle Verbrennung des Methylalkohols Formaldehyd entsteht, so bilden sich nach J. Walter [3]) auch aus anderen Substanzen Oxydationsproducte, wenn man die Dämpfe mit **Luft** über Kupferspiralen, Eisen- oder Vanadinasbest leitet. Toluol liefert so Benzaldehyd, Benzoësäure, Anthrachinon; Phenol Diphenylenoxyd etc.

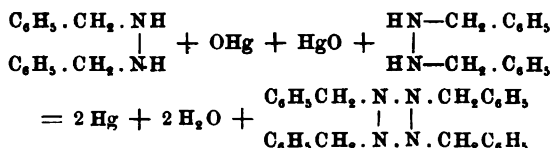
Die zersetzliche Verbindung, welche man aus Benzochinon und alkoholischem Kali erhält, geht in alkalischer Lösung durch trocknen reinen **Sauerstoff** in eine krystallinische, schwärzliche Substanz über, die nach Ch. Astre [4]) die Formel $C_6K_2O_6$ besitzt und durch Wasser in C_6HKO_6 verwandelt wird.

[1]) D. R.-P. 77311; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 79. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 83. — [3]) Journ. prakt. Chem. 51, 107. — [4]) Compt. rend. 121, 559.

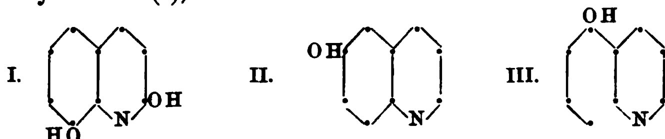
Ozon erzeugt aus Benzol das leicht explodirende Ozobenzol, $C_6H_6O_6$, aus Toluol das Ozotoluol, $C_7H_8O_6$. Nach Renard[1]) spaltet Wasser die letztere Verbindung in Kohlensäure, Benzoësäure und Ameisensäure.

2. Metalloxyde, Hydroxylverbindungen.

Quecksilberoxyd liefert mit Dibenzylhydrazin einen viergliedrigen Stickstoffring[2]):



Kaliumhydroxyd oxydirt o-Oxychinolin beim Schmelzen zu Dioxychinolin (I),

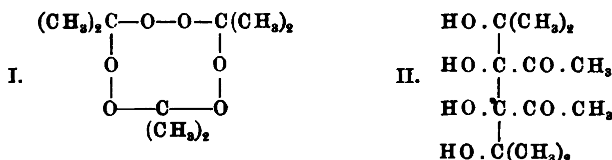


welches durch schmelzendes Aetznatron in ein Trioxyderivat verwandelt wird. Auch p- (II) und ana-Oxychinolin (III) können nach dieser Methode zu Di- und Trioxyproducten oxydirt werden[3]).

Die Oxydation der Seitenkette in den Phenoxacetsäuren durch schmelzendes Alkali ist L. Lederer[4]) patentirt worden. So liefert z. B. o-Kresoxacetsäure Salicylsäure:



Wasserstoffhyperoxyd wirkt nach R. Wolffenstein[5]) auf Aceton so ein, dafs ein Superoxyd (I)



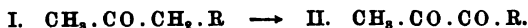
entsteht, während Mesityloxyd zwei Hydroxyle addirt (II).

---

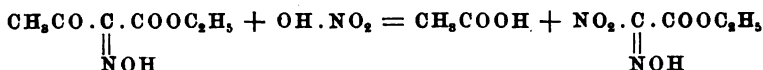
[1]) Compt. rend. **120**, 1777; **121**, 651. — [2]) Th. Curtius u. E. Quedenfeldt, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2346. — [3]) J. Diamant, Monatsh. f. Chem. **16**, 772. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, Ref. 662; D. R.-P. 80747. — [5]) l. c. **28**, 2265.

3. Salpetersäure.

M. Fileti und G. Ponzio[1]) ist es gelungen, Ketone der Form I in Diketone II zu verwandeln, wobei sie Säure von dem spec. Gew. 1,38 anwandten:



Die Oxydation des Isonitrosoacetessigesters findet nach M. Jovitschitsch[2]) in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



Der letztere Körper wird Essigester-Nitrolsäure oder Oximidonitroessigester genannt.

4. Perschwefelsäure.

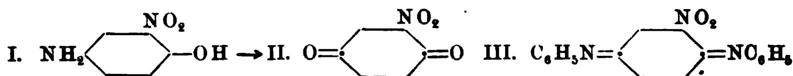
Zunächst sei hier auf die Gewinnung festen Natriumpersulfates durch Elektrolyse hingewiesen[3]).

Kaliumpersulfat oxydirt Carbolsäure in alkalischer Lösung zu Hydrochinon[4]). Das Hydroxyl geht auch bei den Derivaten in die Parastellung; ist diese aber besetzt, so werden Brenzcatechinderivate erzeugt. Die bekannten Substitutionsregeln gelten also auch für die directe Hydroxylirung:



5. Chromsäure.

Dieses Oxydationsmittel führt nach P. Friedländer[5]) das Nitroamidophenol (I) in Nitrochinon über (II):

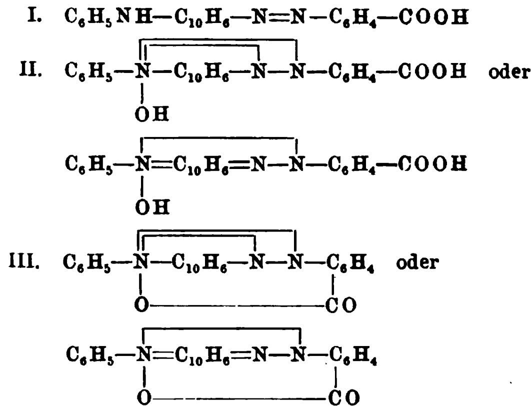


Der neue Körper färbt die Haut schwarz, Anilin erzeugt ein stahlblaues Dianilidonitrochinon (III).

Drei Benzoësäureazonaphtylphenylamine (I) wurden von J. W. Marshall[6]) zu Ammoniumbasen (II) oxydirt, die leicht in Betaïne (III) übergehen:

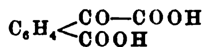
---

1) Journ. für prakt. Chem. 51, 498; vergl. L. Claisen, l. c. 52, 76. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1213. — 3) R. Löwenherz, D. R.-P. 81404; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 686. — 4) l. c., Ref. 666, 693. Chemische Fabrik auf Actien, D. R.-P. 81068, 81298. — 5) Ber. d. d. chem, Ges. 28, 1387. — 6) l. c. 28, 333.

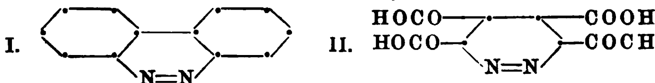


6. Uebermangansäure.

Aus Naphtalin entsteht beim Oxydiren mit Permanganaten neben Phtalsäure und Kohlensäure die Phtalonsäure (Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure[1]):

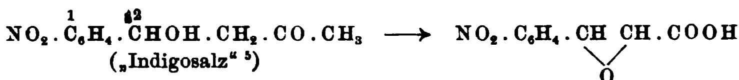


Auch bei der Oxydation von Nitronaphtalin erhielt man Ketonsäure[2]). — Phenazon (I) wurde von E. Täuber[3]) zu Pyridazintetracarbonsäure (II) oxydirt:



7. Unterchlorige (-bromige) Säure.

A. Einhorn und A. Gernsheim[4]) haben nachgewiesen, dafs nitrirte Phenylmilchsäure-aldehyde und -methylketone durch Natriumhypochlorit in Glycidsäure verwandelt werden:

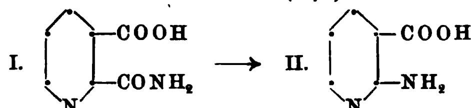


A. Philips fand die sog. Hofmann'sche Reaction: Säureamide durch Natriumhypobromit in Amine zu verwandeln, z. B.:

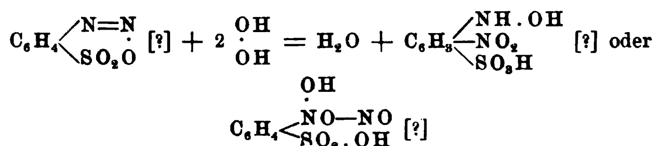


[1]) J. Tscherniac, Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 490; D. R.-P. 79693. — [2]) P. Friedländer und J. Weisberg, l. c. 28, 1641. — [3]) l. c. 28, 451. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 284, 134. — [5]) Als Bisulfitverbindung seit einiger Zeit unter diesem Namen von Kalle u. Co. in den Handel gebracht.

auch in der Pyridinreihe durchführbar. Er erhielt aus Chinolinaminsäure (I) die Amidonicotinsäure (II)[1]:



Chlorkalk veranlafst nach Th. Zincke[2]) die Addition von vier Hydroxylgruppen unter gleichzeitigem Austritt von Wasser an p-Diazobenzolsulfosäure:

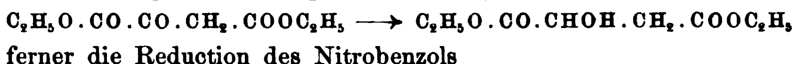


8. Elektrolyse.

Eine gute Zusammenstellung „unserer Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen" hat W. Löb[3]) geliefert, in welcher auch der zahlreichen Oxydationsvorgänge gedacht wird. Besonders neue Wirkungsweisen des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs werden wir noch im folgenden Capitel bei den Reductionen zu erwähnen haben.

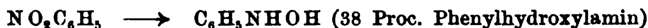
Reductionen.

Als bequemes neutrales Reductionsmittel empfehlen H. Wislicenus und L. Kaufmann[4]) das Aluminiumamalgam, über dessen Benutzung schon vielfache frühere Andeutungen in der Literatur[5]) vorhanden waren. Als Beispiel sei die Verwandlung des Oxalessigesters in Aepfelsäureester (Ausbeute 50 Proc.):



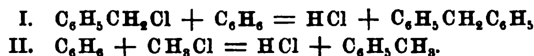
$$C_2H_5O.CO.CO.CH_2.COOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5O.CO.CHOH.CH_2.COOC_2H_5$$

ferner die Reduction des Nitrobenzols



$$NO_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NHOH \text{ (38 Proc. Phenylhydroxylamin)}$$

erwähnt. Das Aluminiumamalgam zersetzt sich bei dieser Reaction einfach in Aluminiumhydroxyd. Das Amalgam kann auch mit Vortheil statt Zink bei der Zincke'schen (I) und statt Aluminiumchlorid bei der Friedel-Crafts'schen Synthese (II) verwendet werden:



$$\text{I. } C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5CH_2C_6H_5$$
$$\text{II. } C_6H_6 + CH_3Cl = HCl + C_6H_5CH_3.$$

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 259. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2948. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 96, 294 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1323, 1983. — [5]) l. c. 1323 und 1505.

Die zuerst von A. Haller und J. Minguin[1]) am Campher beobachtete reducirende Wirkung des Natriumäthylats erstreckt sich auch auf andere Ketone. So liefert z. B. Anthrachinon Anthracen. J. J. Sudborough[2]) erhielt gleich den erwähnten Autoren aus Desoxybenzoin Stilben:

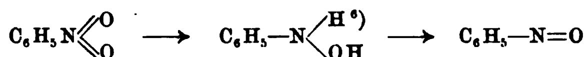


Natriummethylat liefert dagegen keine Spur Stilben.

Magnesiummetall reducirt bei Glühhitze die Alkohole der Fettreihe[3]). Aethylalkohol liefert 73 Proc. Wasserstoff, Methan, Aethylen, Acetylen. Propylalkohol erzeugt u. a. einen Rückstand, der mit Wasser reichlich Allylen entwickelt, eine Erscheinung, die sich zum Vorlesungsversuch eignet.

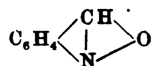
Von den schon länger üblichen Reductionsmitteln hat Ad. Lieben[4]) Gebrauch gemacht, um die namentlich in pflanzenphysiologischer Beziehung so hochinteressante Frage nach der Reduction der Kohlensäure zu lösen. Dabei ergab sich, dafs in Wasser gelöste Kohlensäure durch nascirenden Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht reducirt wird, dafs das Licht bei den Reductionen keine Rolle spielt und dafs als einziges Reductionsproduct Ameisensäure und niemals Formaldehyd gefunden wurde.

Vielfache Versuche sind im abgelaufenen Jahre wieder über die Reductionen von Nitro-, Nitroso- und ähnlichen Körpern angestellt worden. Dabei kamen mehr und mehr die Zwischenproducte zur Geltung, seit die Ueberführbarkeit des Nitrobenzols in Benzolhydroxylamin und Nitrosobenzol bekannt geworden war[5]):



und veranlafste auch bei anderen Processen an die intermediäre Bildung von Hydroxylaminderivaten zu denken. So glaubt A. v. Baeyer[7]), dafs Eisessig-Bromwasserstoff das blaue Nitrosochlorid eines Terpenolacetats zu einer β-Hydroxylaminverbindung reducire, P. Friedländer und W. Schreiber[8]) nehmen an, dafs das Reductionsproduct des Nitrobenzaldehyds gleichfalls von einem Hydroxylaminderivat sich ableiten lasse und dem entsprechend die Formel:

[1]) Compt. rend. 120, 1105. — [2]) Journ. chem. Soc. 67, 604. — [3]) E. H. Keiser und M. B. Breed, Chem. News 71, 118. — [4]) Monatsh. f. Chem. 16, 239. — [5]) Vergl. Jahrb. 4, 201; ferner E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 246; Lumière frères und A. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] 11, 1038. — [6]) A. Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 691, 1079. — [7]) l. c. 28, 2290. — [8]) l. c. 28, 1382.

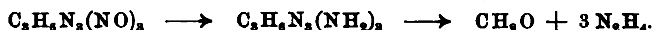


besitze.

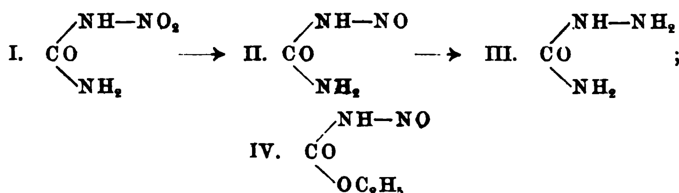
Nitrosamine sind mehrfach zu Hydrazinen reducirt worden:



Sind die Reste R abspaltbar[1]), wie z. B. $CH_2SO_3K = R$; $SO_3K = R'$ oder im Falle der Derivate des sog. Hexamethylenamins[2]), so kann freies Hydrazin (Diamid) gewonnen werden:

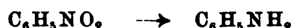


Ferner sei hingewiesen auf die Studien J. Thiele's und seiner Schüler[3]), welche die Ueberführung des Nitroharnstoffs (I) in Nitrosoharnstoff (II) und in das Semicarbazid (III) aufgeklärt haben:



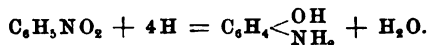
Auch das Nitrosourethan (IV), ein schon bei 51 bis 53° sich lebhaft zersetzender Körper, konnte dargestellt werden.

Die verschiedenartigen reducirenden Wirkungen des Phenylhydrazins, z. B.



studirt R. Walther[4]).

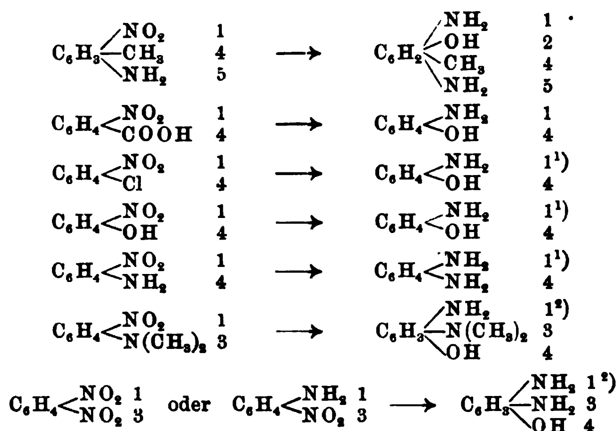
Die mit der **elektrolytischen** Reduction erzielten Resultate ähneln meist dem im Vorjahre referirten Procefs:



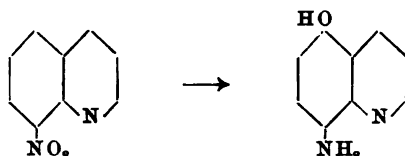
Der Sauerstoff tritt hierbei bekanntlich in die Parastellung[5]). Falls diese Stelle besetzt ist, findet theils Substitution der o-Position oder der Seitenkette oder gar Elimination des an der p-Stelle befindlichen Substituenten statt:



[1]) H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 522; D. R.-P. 79885. — [2]) P. Duden, l. c. 28, Ref. 580; D. R.-P. 80466; vergl. Liebig's Ann. d. Chem. 288, 224 und unten bei den stickstoffhaltigen Ringen. — [3]) l. c. 288, 277, 311. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 142. — [5]) Vergl. Jahrb. 3, 175; 4, 202 und Zusammenstellung im Elektrot. Anz. 16, 272, 1895.



Aehnlich verhalten sich die Nitro- und Nitrosoalkylaniline und Toluidine [1]). o-Nitrochinolin liefert o-Amido-ana-oxychinolin [2]):



Ferner ist eine Reihe von Patenten den Elberfelder Farbenfabriken [3]) ertheilt worden zur Reduction der Nitrocarbonsäuren und deren Ester, wobei in der Regel Amidooxycarbonsäuren entstehen.

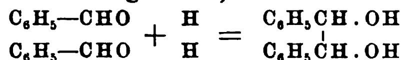
Nitrosulfosäuren liefern [4]) Amidophenolsulfosäuren.

Aus den Nitrokohlenwasserstoffen lassen sich auch Hydrazoverbindungen auf elektrolytischem Wege erhalten, wenn man dafür sorgt, dafs die den Nitrokohlenwasserstoffen entsprechenden Azo- und Azoxyverbindungen in Lösung gehalten werden [5]):



$$2\,R{-}NO_2 \longrightarrow R{-}NH{-}NH{-}R.$$

Die Reduction des Benzaldehydes zu Hydro(Isohydro)benzoin hat H. Kauffmann durchgeführt [6]):



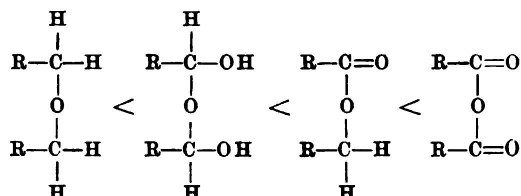
$$\begin{matrix} C_6H_5{-}CHO \\ C_6H_5{-}CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5CH.OH \\ | \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$$

---

[1]) A. Noyes und J. Dorrance, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2349. — [2]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld; D. R.-P. 78 829; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 309; D. R.-P. 81 625; l. c. 28, Ref. 695; D. R.-P. 80 978; l. c. 28, Ref. 665. — [3]) D. R.-P. 77806, 79865, 82 445; l. c. 28, Ref. 126, 521, 817. — [4]) D. R.-P. 81 621, Ref.: Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 200; vergl. Jahrb. 3, 175. — [5]) E. Straub, D. R.-P. 79 731; Ref.: Elektrochem. Zeitschr. 2, 23. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 366.

Hydrolyse.

Ehe wir zu den Verkettungen übergehen, wollen wir in diesem neu eingeführten Abschnitt eine Gruppe von Reactionen behandeln, die sich unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt auffassen lassen. Es ist das die Sprengung von offenen Ketten durch Wasser oder analog wirkende Agentien: Alkalien, Säuren. Gerade die Richtung, welche die chemische Forschung in neuerer Zeit genommen hat, wird bei der Berücksichtigung, welche sie dem Einfluſs der räumlichen Verhältnisse angedeihen läſst, auch das Wesen dieser Reaction mehr und mehr aufklären. So kann man z. B. in Bezug auf die Leichtigkeit der hydrolytischen Spaltung folgende Reihe aufstellen:

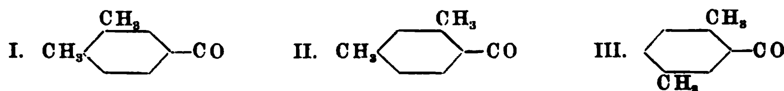


Typen des zweiten Gliedes sind wenig untersucht. Dagegen tritt bei den Derivaten der Oxysäuren der Einfluſs der Hydroxylgruppe, auch wenn dieselbe nicht an den durch Sauerstoff verketteten Resten sitzt, deutlich hervor: Aepfelsäure-, Weinsäureester spalten sich leichter als Bernsteinsäureester. Unzweifelhaft wird man hier mehr und mehr den Einfluſs des geometrischen Baues erkennen.

Der hydrolytischen Spaltung unterliegen nicht allein C—O—C, C—S—C-Ketten, sondern bekanntlich auch C—C-Ketten (Acetessigester etc.). Ferner wäre hierher zu rechnen die Hydrolyse der Nitrile, während die Ueberführung der Gruppe C—Cl in C—OH als Substitutionsvorgang oben[1]) behandelt ist.

a) C—C.

Der Process $R.CO.CH_2.CH_2.COOH + HOH = R.H + HOCO.CH_2.CH_2.COOH$ zeigt nach F. Muhr[2]) folgende Gesetzmäſsigkeit:



[1]) S. 177. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3215.

I. spaltet sich nur in geringem Maſse, II. und III. geben die berechnete Menge Xylol. Die o-Methylgruppe („dynamische Collision“) fördert also die Elimination der Kette $CO.CH_2CH_2.COOH$.

b) C—O—C.

Die interessanten, am Schluſs unseres vorjährigen Berichtes erwähnten Wirkungen der Enzyme, welche E. Fischer in Beziehung zum geometrischen Bau der Molekeln bringt, sind im abgelaufenen Jahre durch mehrere Beispiele ergänzt worden.

C. J. Lintner und E. Kröber[1]) konnten nachweisen, daſs in der „Hefeglucase“ ein von der Maisglucase und dem Invertin verschiedenes Enzym vorliegt, wie die Bestimmung des Temperaturoptimums ergab.

E. Fischer und P. Lindner[2]) fanden, daſs Saccharomyces octosporus, der nach Beyerinck[3]) die Maltose wohl, nicht aber den Rohrzucker vergährt, kein Invertin, sondern eine Glucase bereitet. Umgekehrt verhält sich S. Marxianus: er vergährt nach Hansen den Rohrzucker, aber nicht die Maltose.

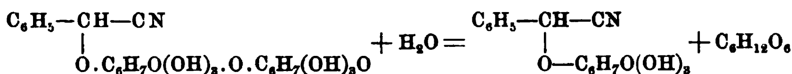
Emulsin spaltet[4]) das β-Methylgalactosid, während das α-Derivat nicht angegriffen wird.

E. Fischer betrachtet die Enzyme als willkommene Hülfsmittel für die rein chemische Forschung, da sie in ihrer Specialisirung specifische Reagentien auf bestimmte Atomgruppen im structur- und stereo-chemischen Sinne bilden.

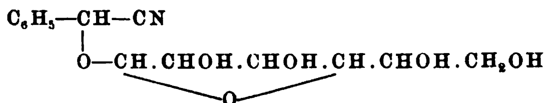
Die Disaccharide zeigen folgende unterscheidende Enzymreaction (Hydrolisation):

Rohrzucker durch Invertin;
Maltose durch Maltase;
Milchzucker durch Lactase oder Emulsin;
Trehalose durch Hefenenzym und Diastase.

Demselben Autor ist auch neuerdings die partielle Hydrolyse des Amygdalins[5]) durch Hefenenzym im Sinne der Gleichung:



geglückt. Das hierbei entstehende Mandelsäurenitrilglucosid:



---

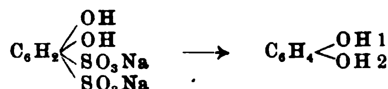
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1050. — [2]) l. c. 28, 984. — [3]) Centralbl. f. Bacteriologie 12, 49. — [4]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1429. — [5]) l. c. 28, 1509.

wird durch Emulsin weiter gespalten zu Glucose, Blausäure und Benzaldehyd. Weitere Mittheilungen [1]) betreffen die Enzyme verschiedener Hefen.

Die Verseifung von Estern, über die schon zahlreiche Einzelbeobachtungen vorliegen, wird nun wohl auch bald systematischer bearbeitet werden. Einstweilen sei auf die Mittheilung von R. Löwenherz [2]) hingewiesen, nach welcher die Wirkung des Hydroxylions bei der Verseifung der Ester viel gröfser ist als die des Wasserstoffions, welch' letzteres dagegen bei der Zuckerinversion die gröfsere Wirksamkeit besitzt. Auf den Zusammenhang der Verseifung mit der Veresterung werden wir noch im folgenden Capitel bei den C—O—C-Ketten eingehen.

c) C—S—

Die Hydrolyse phenolsulfosaurer Salze kann man nach G. Tobias [3]) meist vortheilhafter dadurch bewirken, dafs man die concentrirte wässerige Lösung genügend lange Zeit ohne Zusatz von Mineralsäuren auf die entsprechende Temperatur erhitzt:

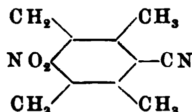


Brenzcatechindisulfosaures Natron liefert so bei Temperaturen, die über 150° liegen, einige 80 Proc. vom Gewicht des in Arbeit genommenen Phenols an Brenzcatechin.

Die Disulfosäure wurde aus Phenoltrisulfosäure gewonnen, indem bei 210 bis 220° durch Kali, bei 240 bis 260° durch Natron die in o-Stellung befindliche Sulfogruppe gegen Hydroxyl vertauscht wurde.

d) —C≡N; —CO—NH$_2$

J. Cain [4]) beobachtete, dafs Nitrodurolcarbonsäurenitril sich nicht verseifen läfst:

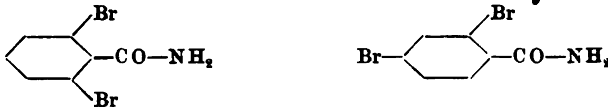


Der Stereochemiker wird dies so deuten, dafs die beiden orthoständigen Methylgruppen die nöthige Annäherung der verseifenden Agentien an die CN-Gruppen nicht zulassen.

J. J. Sudborough [5]) fand Aehnliches bei den Dibrombenzamiden: das in den beiden o-Stellungen substituirte ist gegen

[1]) E. Fischer und P. Lindner, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3034. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 389. — [3]) D. R.-P. 81 209, 81 210; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 670. — [4]) l. c. 28, 969. — [5]) Journ. chem. Soc. 67, 60.

80 procentige Schwefelsäure das beständige, während die 2-4-Verbindung unter gleichen Bedingungen (170°) vollständig in Säure verwandelt werde:



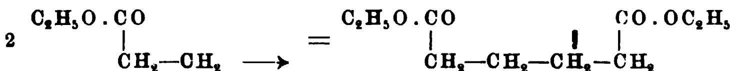
Vergleicht man diese Resultate mit den oben (S. 188) erwähnten von F. Muhr, so sieht man, dafs die räumliche Nähe der Substituenten dort die Hydrolyse erleichterte, hier sie erschwerte; die Lösung dieser Probleme verlangt in erster Linie umfassende systematische quantitative Beobachtungen.

Verkettungen.

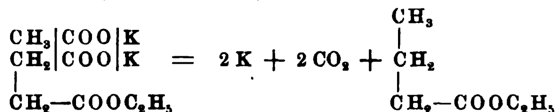
1. C⟶ ⟵C

a) Additionen.

Ein interessantes neues Arbeitsgebiet ist durch die Elektrosynthese eröffnet worden, bei welcher es sich zumeist um die Addition von Ionen handelt. Wir haben schon oben bei den Abspaltungen einiges aus den Arbeiten von W. v. Miller und H. Hofer mit erwähnt und wollen hier nachtragen, dafs die Synthese des Adipinsäureesters aus Kaliumäthylsuccinat[1]) nunmehr auf 65 Proc. Ausbeute erhöht wurde:



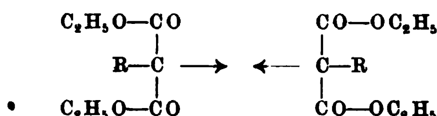
Eine gröfsere Zahl Fettsäureester wurde von denselben Forschern durch Elektrolyse gewonnen, z. B. aus Kaliumacetat und Aethylsuccinat Buttersäureester:



Es wäre interessant, zu erfahren, ob die Schwierigkeiten, denen man seither bei gewissen, auf rein chemischem Wege versuchten Verkettungen begegnete, auch bei der Elektrosynthese auftreten, wie es nach den Beobachtungen J. B. Weems'[2]) den Anschein hat, denn die Ausbeute z. B. an Disubstituten des Aethantetracarbonsäureesters:

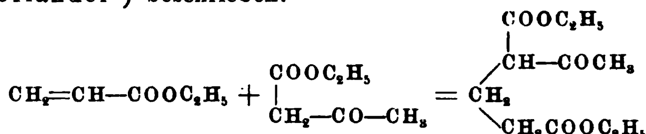
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2429. — [2]) Amer. Chem. Journ. **16**, 569.

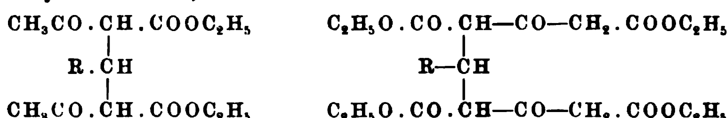


ist vorläufig ebenso gering (2 Proc.), wie ich dies früher[1]) bei verschiedenartigen Versuchen constatirt habe. —

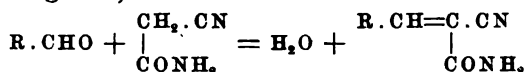
Die Addition von Acrylester und Acetessigester hat D. Vorländer[2]) beschrieben:



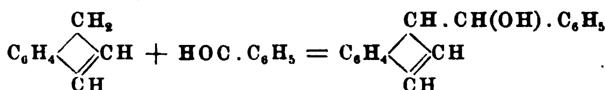
Die grofse Additionsfähigkeit der **Aldehyde** ist wieder mehrfach ausgenutzt worden. E. Knövenagel[3]) hat aus Acetessigester und Acetondicarbonsäureester durch Combination mit verschiedenen Aldehyden neue 1,5-Diketonderivate erhalten:



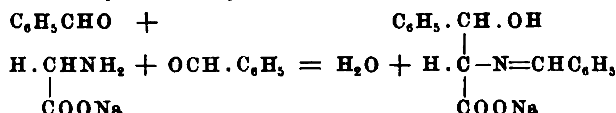
R. Heuck zeigte, dafs Benzaldehyd und Furfurol mit Cyanacetamid reagiren[4]):



W. Marckwald[5]) beobachtete die interessante Eigenschaft der Indene, Benzaldehyd zu addiren:



E. Erlenmeyer und E. Früstück[6]) klärten die Umsetzung von Benzaldehyd mit Glycocoll auf:



---

[1]) C. A. Bischoff, Liebig's Ann. d. Chem. 234, 54. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2349. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 300. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2251. — [5]) l. c. 28, 1501. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 284, 43; vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1866 und H. G. Söderbaum, l. c. 28, 2522.

Auch über die Additionen der **Ketone** liegen verschiedene neue Beobachtungen vor. H. v. Pechmann und E. Wedekind[1]) constatirten, dafs das Diacetyl in erster Linie das Aldol:

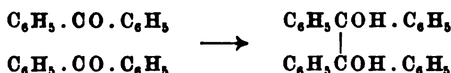
$$2\,CH_3CO.COCH_3 = CH_3.CO.CHOH.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_3$$

liefert.

Benzil addirt sich an Malonester[2]) zu Benzoïnyl-(I) und Desylen-(II) malonsäure bezw. Ester:



K. Elbs und K. Schmitz[3]) fanden, dafs in Eisessiglösung durch Zinkstaub bei 100° nur diejenigen Ketone in Pinakone übergeführt werden, welche die CO-Gruppe direct am Benzolkerne gebunden enthalten. Die Reaction

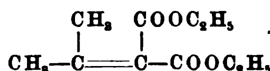


bezw. ihr Ausbleiben kann zur Entscheidung in Constitutionsfragen dienen:

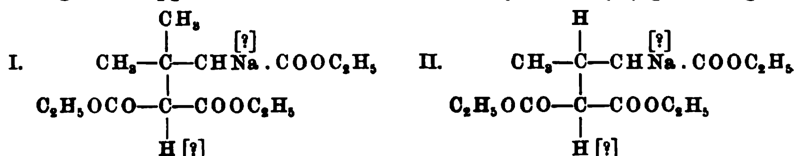


I. $C_6H_5CH_2—CO—CH_3$ II. $C_6H_5—CO—CH_2CH_3$

Die Verbindung I ist der Addition nicht fähig, wohl aber die Verbindung II. Die Addition von Aceton und anderen Ketonen an die Ester zweibasischer Säuren[4]), die H. Stobbe[5]) fortgesetzt hat, wurde auch von A. Meyenberg[6]) und K. Auwers[7]) auf Malonester ausgedehnt:



Bei dieser Gelegenheit theilt der letztere Autor die für den Stereochemiker interessante Thatsache mit, dafs der Dimethylacrylsäureester (I) sich mit Malonester nur in sehr geringer Menge verkuppeln läfst, während Methakrylester (II) glatt reagirt:



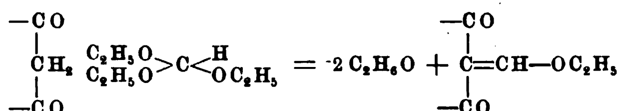
Wieder einmal der Einflufs einer Methylgruppe, dessen Charakterisirung im Folgenden noch berührt werden wird.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1845. — [2]) F. Japp u. W. B. Davidson, Journ. chem. Soc. 67, 132. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 591. — [4]) Vergl. Jahrb. 4, 207. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1122, 3191. — [6]) l. c. 28, 786. — [7]) Ibid. 1131.

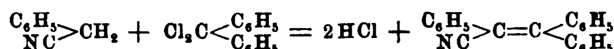
b) Substitutionen.

In engem Zusammenhange mit den im vorhergehenden Absatz a) beschriebenen Synthesen steht die Verkettung von Estern unter **Alkoholaustritt**; ein solcher kann, wie in den Vorjahren an dieser Stelle öfters erwähnt, durch Natriumäthylat, Essigsäureanhydrid und ähnliche Mittel bewirkt werden, wenn der eine Component bewegliche Wasserstoffatome enthält. Eine systematische Erforschung dieser Reactionen fehlt noch, sie haben sich indefs, wie Patente zeigen, auch der Aufmerksamkeit der Technik zu erfreuen. So wurde den Höchster Farbwerken ein Patent[1]) ertheilt zur Darstellung von Aethoxy- und Oxymethylenderivaten. Orthoameisensäureäther einerseits, Acetessig-, Malonester u. a. andererseits reagiren folgendermafsen:



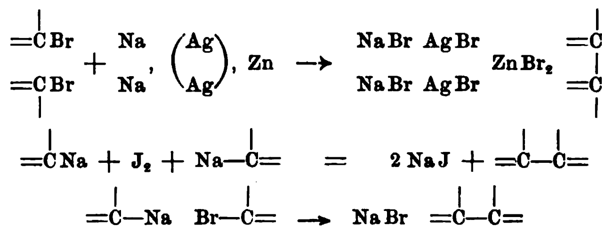
Neue Verkettungen des Oxaläthers mit Dibenzylketon beschrieben L. Claisen und Th. Ewan[2]).

Auch Verkettungen von Kohlenstoffverbindungen unter Austritt von **Halogenwasserstoff** sind in gewaltiger Zahl bekannt. Ich erinnere nur an die Friedel-Crafts'sche[3]) Synthese mittelst Aluminiumchlorid. G. Heyl und V. Meyer[4]) beschrieben neuerdings einen Fall, wo durch einfaches Erhitzen Chlorwasserstoff abgespalten wird:



Das Triphenylacrylsäurenitril läfst sich sehr schwer verseifen [5]).

Zu den anscheinend am leichtesten verlaufenden Verkettungen gehörten diejenigen, welche unter **Salzbildung** zu Stande kommen:

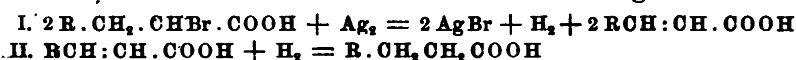


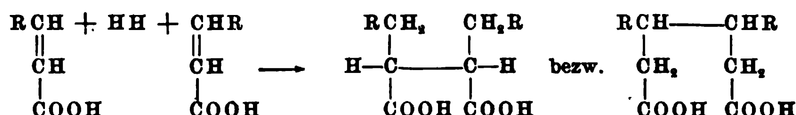
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, Ref. 82, 365. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. **284**, 245. — [3]) Vergl. F. Baum u. V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3213. — [4]) l. c. **28**, 1798. — [5]) Vergl. hierzu oben S. 190 (Cain).

Je mehr aber hier Variationen studirt werden, desto deutlicher tritt bei allen den obigen Schematen entsprechenden Reactionen die Grenze der Durchführbarkeit und die Abhängigkeit der letzteren von den sterischen Verhältnissen zu Tage.

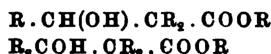
Es seien im Folgenden die prägnantesten Beispiele namhaft gemacht.

Für die Einwirkung von Silber auf α-Bromfettsäureester entwickelt C. Hell[1]) eine Theorie, welche mit schon früher von anderen Forschern bevorzugten Ansichten das gemeinschaftlich hat, dafs in erster Phase ungesättigte Verbindungen entstehen, in zweiter Additionen und Wasserstoffaufnahme erfolgen soll:



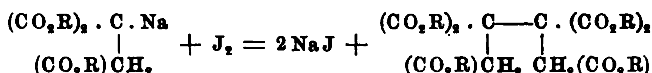


Die Verkettung von Aldehyden oder Ketonen mit Bromfettsäureestern durch Zink führt[2]) zu Oxysäuren:



Die Ausbeuten sind, wenn R vier Methyle repräsentirt, nicht grofs, was vermuthlich auf die „dynamische Collision“ (s. u.) zurückgeführt werden mufs.

Bei dem Versuche, die Reaction:



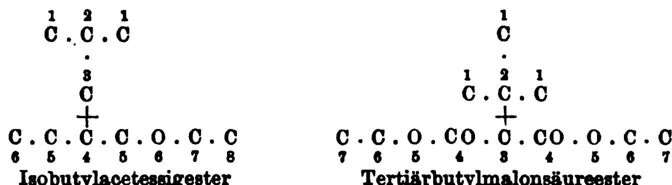
zu verwirklichen, stiefsen K. Auwers und T. V. Bredt[3]) auf dieselben Schwierigkeiten, wie ich sie früher bei der Einwirkung von Jod auf Natriumalkylmalonester beschrieben hatte[4]). Die Autoren haben übrigens offenbar übersehen, dafs ich selbst ganz die gleiche Reaction schon vor mehreren Jahren mitgetheilt habe[5]).

Die Einführung der Alkyle und des Allyls in den Malonester und in den Acetessigester ist systematisch quantitativ studirt worden[6]) und hat zu dem Ergebnifs geführt, dafs bei diesen Reactionen der räumliche Einflufs der Substituenten deutlich

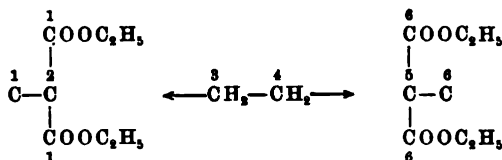
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2439 ff. — [2]) R. Reformatsky, B. Plesconossoff u. A. Barylowitsch, l. c. 28, 2463, 2838, 2842. — [3]) l. c. 28, 882. — [4]) C. A. Bischoff u. A. Hausdörfer, Liebig's Ann. d. Chem. 239, 110. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1046; 17, 2786. — [6]) C. A. Bischoff, l. c. 28, 2616. Andere Autoren geben leider die Ausbeuten nicht immer an; vergl. Journ. chem. Soc. 67, 264, 509.

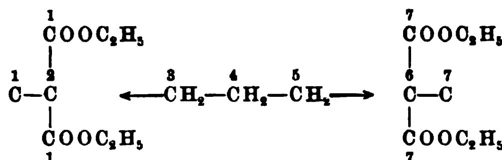
zu Tage tritt. Insbesondere machten sich die gröfsten Verkettungsschwierigkeiten geltend, wenn die Positionen 1—5 und 1—6 mehrfach durch Kohlenstoffatome besetzt waren:



Der Einflufs der kritischen Positionen 1—5 und 1—6, die ja bekanntlich auch bei dem Gesetze der Ringschliefsung als räumlich nahe erkannt sind, äufsert sich gleichfalls bei der Conjugation der Malonester, indem z. B.



schlecht reagirt, während



bessere Ausbeute giebt [1]).

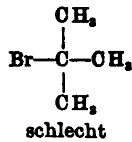
Auch bei der Umsetzung von Polyhalogenverbindungen machen sich ähnliche Verhältnisse geltend. So kann mittelst CCl_4 kein Tetrasubstitutionsproduct erhalten werden. Der Procefs verläuft beim Natriummalonsäurediäthylester [2]) sehr complicirt. N. Zelinsky und A. Porchunow [3]) fanden auch beim Malonsäuredimethylester vorläufig nicht das erwartete normale Product. —

C. L. Jackson [4]) und M. H. Ittner [4]) beobachteten, dafs Bromdinitrotoluol (I) sehr schlecht, Bromdinitrobenzoësäureester (II) gut mit Natriummalonester reagirt:

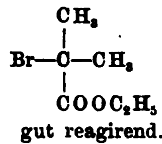


[1]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2824; vergl. R. Marburg, l. c. 28, 8. — [2]) l. c. 28, 2829. — [3]) l. c. 28, 2946. — [4]) l. c. 28, 3063.

eine Erfahrung, die mit der meinigen durchweg im Einklang ist:



schlecht

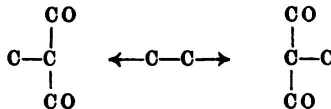


gut reagirend.

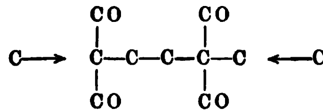
Alles dieses läfst sich auf die dynamische Collision zurückführen.

Vom Phenylmalonester, $C_6H_5.CH(COOC_6H_5)_2$, ist einstweilen nur bekannt, dafs er sich leicht methyliren und benzyliren läfst[1]).

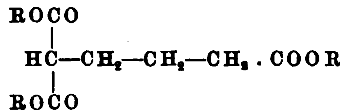
Die oben geschilderten Schwierigkeiten, Derivate des Typus[2])



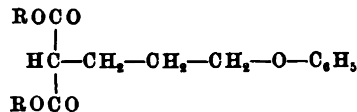
zu erhalten, lassen sich umgehen, wenn man die Verkettung so vornimmt:



Gute Ausbeute liefert ferner γ-Chlorbuttersäureester mit Malonester[3]):



Auch γ-Chlorpropylphenyläther tritt in den Malonester ein[4]):



Also die Kettenlänge stört offenbar weniger als die Verzweigungen derselben.

---

[1]) W. Wislicenus u. K. Goldstein, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 815. — [2]) B. Lean, Journ. chem. Soc. 65, 995. — [3]) C. Montemartini, Atti d. R. Accad. dei Lincei Rndct. 1895 [2], 110. — [4]) J. D. Granger, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1199.

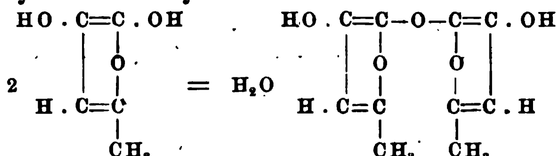


2. C→ ←O→ ←C.

a) Aether.

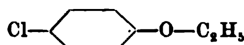
Da wir diejenigen Aether, in welchen der Sauerstoff als Ringglied fungirt, im nächsten Capitel zu behandeln haben und die Glucoside schon bei den optisch activen Verbindungen oben (S. 144) behandelt worden sind, sollen hier nur einige charakteristische Aetherbildungen erwähnt werden.

Methylfurfuroloxyd:

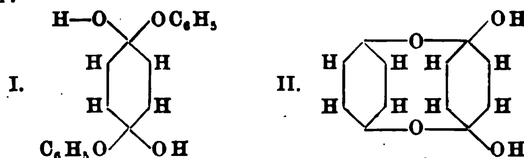


Der sehr beständige Körper entsteht aus dem β-Oxy-δ-methylfurfurol beim Erhitzen oder Behandeln mit Schwefelsäure. Der Alkohol wurde aus Lävulose, sowie aus Rohrzucker gewonnen, indem z. B. letzterer in 30 proc. wässeriger Lösung 3 Stunden unter 3 Atmosphären Druck mit 0,3 Proc. Oxalsäure erhitzt wurde [1]).

W. Autenrieth [2]) hat die Regel, dafs gemischte aromatische Aether durch Phosphorpentachlorid nicht gespalten, sondern lediglich chlorirt werden, experimentell begründet. So liefert z. B. Phenetol ein p-Chlorderivat:



Zu den rein aromatischen Aethern sind nach C. L. Jackson und G. Oenslager [3]) auch das Phenochinon (I) und Chinhydron (II) zu rechnen:



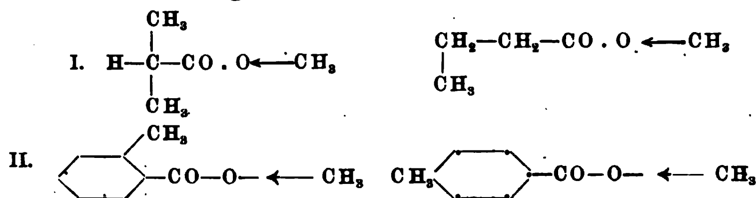
b) Ester.

E. Fischer und A. Speier [4]) theilten eine gröfsere Reihe von Versuchen mit, aus denen hervorgeht, dafs die Veresterung durch kleine Mengen (z. B. 1 bis 3 Proc.) gasförmiger Salzsäure, welche man von Alkohol hat absorbiren lassen, in vielen Fällen besser vor sich geht, als nach den seither üblichen Methoden: Sättigen mit Chlorwasserstoffgas u. a.

---

[1]) J. Kiermayer, Chem.-Ztg. 19, 1003. — [2]) Arch. d. Pharm. 233, 26. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1615. — [4]) l. c. 28, 3252; vergl. hierzu A. Shukoff, l. c. 28, 3201; H. Goldschmidt, l. c. 28, 3218.

Die Gesetzmäfsigkeiten der Esterbildung werden mehr und mehr aufgeklärt. Wir haben im Vorjahre die Studien V. Meyer's [1]) charakterisirt. Noch sind dieselben nicht abgeschlossen, aber sie haben in ihrem weiteren Fortschreiten gezeigt, dafs der anfänglich beobachtete strenge Unterschied: Keine oder reichliche Esterbildung mit dem Hinzukommen neuen Materiales modificirt werden mufs [2]). Um den Einflufs des Baues der Säure auf die Esterbildung zu erkennen, müssen natürlich sehr viele Beispiele untersucht werden. Erstrecken sich V. Meyer's Arbeiten vorläufig hauptsächlich auf aromatische Säuren, so hat inzwischen E. Petersen [3]) die Reactionsgeschwindigkeit bei der Methylesterbildung auch der Fettsäuren gemessen und ist u. a. zu dem Resultat gekommen, dafs die Constante für Isobuttersäure (I) nur $^3/_4$ so grofs als die der normalen Säure ist und die für o-Toluylsäure (II) nur $^1/_3$ der Gröfse der für die p-Säure beobachteten beträgt:



„Sterische Verhinderungen“ zeigen sich also auch hier und nicht nur bei den o-disubstituirten Benzoësäuren [4]), an welchen V. Meyer zuerst seine Beobachtungen gemacht hat. Ueber die Beziehung zwischen Veresterung und Verseifung hat eine lebhafte Discussion stattgefunden [5]): V. Meyer findet, dafs die Ester, welche sich schwierig bilden, sich — wenn einmal gebildet — auch viel schwieriger verseifen lassen. Ob dieses Gesetz sich wird verallgemeinern lassen, mufs abgewartet werden, ebenso wie die Benutzbarkeit der Esterificirungsregeln zur Entscheidung in Configurationsfragen [6]).

Nicht das Gewicht der hindernden Radicale, nicht ihr Volumen kommt meiner Meinung nach in Betracht, sondern Collision die der Räume, in welchen die Schwingungen stattfinden. In diesem Sinne wird man daher neben dem „Ausweichen“ wohl auch die „Schwingungseinengungen“ in Betracht ziehen müssen.

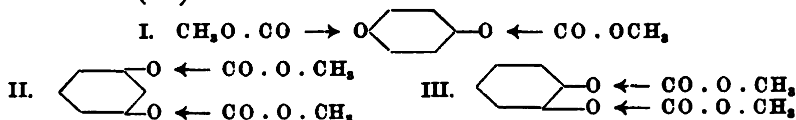
---

[1]) Jahrb. 4, 217. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 182, 1255, 2773, 3197; vergl. A. Claus, Journ. f. prakt. Chem. 52, 530. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 408. — [4]) Vergl. ferner C. Häufsermann u. E. Martz, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 81; H. Salkowski, l. c. 28, 1917; H. Goldschmidt, l. c. 28, 3218; — [5]) V. Meyer, l. c. 28, 188, 1262, 3197; J. W. Brühl, l. c. 1913, 2869, 2986; R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 16, 148; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1469, 2535, 3128. — [6]) J. van Loon, l. c. 28, 1272.

Sobald das Veresterungsmaterial, welches im letzten Jahre durch einzelne Gruppenbeispiele vermehrt wurde, übersichtlich vorliegt, wird auch die Erkenntnifs der eigentlichen Ursache der „sterischen Verhinderung“ erkennbar werden, die sich ja nicht nur bei diesen Processen, sondern bei allen sogenannten allgemeinen Reactionen nachweisen läfst [1]).

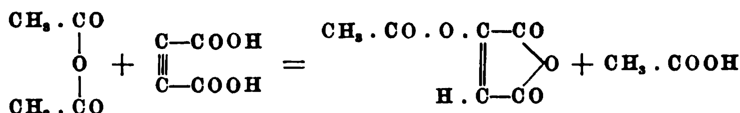
Mit Interesse mufs man ferner der Aufklärung des Einflusses der Constitution der benutzten Alkohole entgegensehen. Hier liegt noch wenig Material vor. Die Veresterung der verschiedenen Terpenalkohole mit Fettsäuren ist neuerdings J. Bertram in Leipzig [2]) patentirt worden. Die Ester finden in der Parfümerie und als Arzneimittel Verwendung. Leider sind Ausbeuten nicht angegeben, so dafs man den Einflufs der Substituenten nicht ermessen kann.

Der oft beobachtete Einflufs der o-Stellung zeigt sich auch deutlich bei der Bildung von Phenolkohlensäureestern. So konnte V. Syniewski unter gleichen Bedingungen [3]) die Ester des Hydrochinons (I) und Resorcins (II), nicht aber den des Brenzcatechins (III) erhalten:



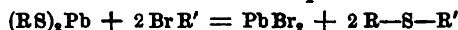
c) Anhydride.

Hier wäre nur die Bildung des Acetoxymaleïnsäureanhydrids zu erwähnen, welche A. Michael [4]) beobachtete, als er Essigsäureanhydrid mit Acetylendicarbonsäure zusammenbrachte:



3. C→ ←S→ ←C.

Die Umsetzung der Monobromderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Bleimercaptiden:

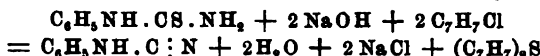

$$(RS)_2Pb + 2\,BrR' = PbBr_2 + 2\,R{-}S{-}R'$$

kann nach E. Bourgeois [5]) quantitativ verfolgt werden und wird mithin zur Aufklärung des Einflusses der Natur der R-Radicale auf die Verkettung führen.

---

[1]) Vergl. V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2773 und C. A. Bischoff und P. Walden, Handb. d. Stereochem. S. 817. — [2]) D. R.-P. 80711; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 582. — [3]) l. c. 28, 1874. — [4]) l. c. 28, 2511. — [5]) l. c. 28, 2312.

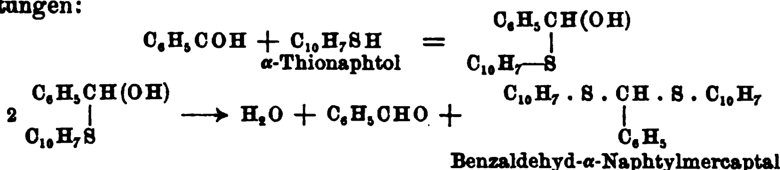
Die Bildung des in Alkalien unlöslichen Benzylsulfides:



$$C_6H_5NH.CS.NH_2 + 2NaOH + 2C_7H_7Cl$$
$$= C_6H_5NH.C \vdots N + 2H_2O + 2NaCl + (C_7H_7)_2S$$

empfiehlt E. Fromm[1]) als Entschwefelungsmethode für gewisse organische Verbindungen.

E. Colson[2]) beobachtete folgende Verkettungen bezw. Spaltungen:



$$C_6H_5COH + C_{10}H_7SH = \begin{matrix} C_6H_5CH(OH) \\ | \\ C_{10}H_7\text{—}S \end{matrix}$$
α-Thionaphtol

$$2\begin{matrix} C_6H_5CH(OH) \\ | \\ C_{10}H_7S \end{matrix} \longrightarrow H_2O + C_6H_5CHO + \begin{matrix} C_{10}H_7.S.CH.S.C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$
Benzaldehyd-α-Naphtylmercaptal

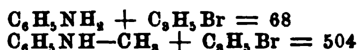
Die Erzeugung von ω-Sulfosäuren des Acetanilids und seiner Substitutionsproducte ist den Elberfelder Farbenfabriken patentirt worden[3]):



$$C_6H_5.NH.CO.CH_2Cl + Na_2SO_3 = NaCl + C_6H_5NH.CO.CH_2.SO_3Na.$$

4. C→ ←N→ ←C.

Eine systematische Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze hat N. Menschutkin[4]) begonnen, welche sich durch die Methode (unter Ausschlufs von Wasser) von ähnlichen, durch andere Forscher früher gemachten Studien unterscheidet. Menschutkin fand, dafs die Fähigkeit des Stickstoffs, in Verbindungen des fünfwerthigen Typus überzugehen im engsten Zusammenhange mit der Natur der mit dem Stickstoffatom verbundenen Elemente oder Ketten steht. So giebt es gewisse „geschwindigkeitserregende Ketten", wie z. B. Methyl:



$$C_6H_5NH_2 + C_3H_5Br = 68$$
$$C_6H_5NH\text{—}CH_3 + C_3H_5Br = 504$$

Deprimirend wirken u. a. Phenyl, Acetyl u. ä.

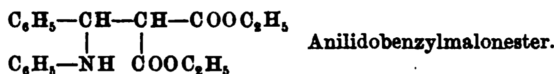
Additionen sind folgende zu Verkettungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff benutzt worden:



$$H_2C{=}O + H_2NX = H_2C{<}^{OH}_{NHX}$$

Alkylamidomethylalkohol hat L. Henry[5]) erhalten. — R. Blank[6]) und J. Goldstein[7]) studirten die Addition von aromatischen Basen und von Phenylhydrazin an Benzal- und Furfuralmalonester und erhielten z. B.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1308. — [2]) Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] 27, 594. — [3]) D. R.-P. 79174; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 400. — [4]) l. c. 28, 1398. — [5]) Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] 29, 355. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 144. — [7]) Ibid. 1450.



$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5-NH \quad COOC_2H_5 \end{array}$$ Anilidobenzylmalonester.

Substitutionen sind wieder in grofser Zahl erreicht worden, wie denn überhaupt die Chemie der organischen Stickstoffverbindungen immer noch neue Variationen ermöglicht.

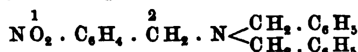
Die Natriumsalze der Amide, z. B. $C_6H_5NNa.HCO$, welche man nach L. Claisen[1]) leicht nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + NaOC_2H_5 + CHO.OC_2H_5 = 2\,C_2H_5OH + C_6H_5N.Na.CHO$$

erhalten kann, sind mancher Umsetzungen mit Halogenverbindungen fähig[2]).

Mehrere Acidylabkömmlinge des α-Naphtylamins hat C. Böttinger[3]) beschrieben, wobei er aber übersehen hat, dafs z. B. das Glycolsäure- sowie Weinsäurenaphtalid[4]) schon bekannt waren.

Die Erfahrung von M. Busch[5]), dafs bei der Einwirkung von Benzylchlorid (1 Mol.) auf o-Nitrobenzylamin (2 Mol.) bei Wasserbadtemperatur gleich zwei Reste sich anketten:



$$\overset{1}{N}O_2\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{2}{C}H_2\,.\,N{<}^{CH_2\,.\,C_6H_5}_{CH_2\,.\,C_6H_5}$$

regt die Frage an, wie sich wohl das o-Nitroanilin verhält, ob hier nicht auch räumliche Schwierigkeiten erwachsen?

Die Verkettung des Hydrazins haben Th. Curtius[6]) und seine Schüler mit zahlreichen Estern vorgenommen, wobei sowohl Mono- als Disubstitute entstanden:

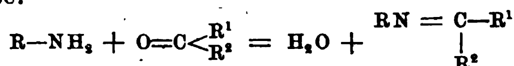


$$R.CO.OC_2H_5 + H_2N.NH_2 \longrightarrow RCONH.NH_2 + C_2H_5OH$$



$$2\,R.COOC_2H_5 + H_2N.NH_2 \longrightarrow R.CO.NH.NH.CO.R + 2\,C_2H_5OH.$$

Doppelte Bindung wurde wieder vielfach[7]) durch Condensation von Aminokörpern mit Aldehyden und Ketonen in normaler Weise:



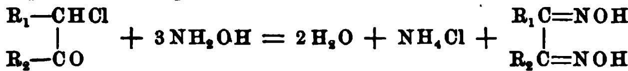
$$R-NH_2 + O{=}C{<}^{R^1}_{R^2} = H_2O + \begin{array}{l} RN = C-R^1 \\ \quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\; R^2 \end{array}$$

erreicht, ohne dafs besonders Auffallendes beobachtet worden wäre. Eine systematische Bearbeitung der Reactionen fehlt noch vollständig, so dafs der gewifs vorhandene Einflufs der Natur der Radicale R nur andeutungsweise erkannt werden kann. Anders liegt dies bei den Oximen, wie in früheren Jahren an dieser

---

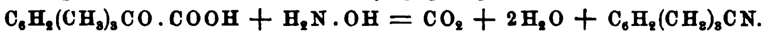
1) Liebig's Ann. d. Chem. 287, 369. — 2) C. Blacher, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 434, 2354. — 3) Chem.-Ztg. 19, 2080. — 4) C. A. Bischoff und P. Walden, Liebig's Ann. d. Chem. 279, 67, 148. — 5) Journ. f. prakt. Chem. 51, 257. — 6) l. c. 51, 165, 353; 52, 210, 227, 243, 272. — 7) V. Kulisch, Monatsh. f. Chem. 16, 352; St. Niementowski u. B. Orzechowski, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2809.

Stelle berichtet werden konnte. In Bezug auf die Wirkung des Hydroxylamins sei erwähnt, dafs nach A. Hantzsch und W. Wild[1]) α-Halogenaldehyde und α-Halogenketone ohne Zwischenproducte Glyoxime liefern:



$$\begin{matrix} R_1-CHCl \\ | \\ R_2-CO \end{matrix} + 3NH_2OH = 2H_2O + NH_4Cl + \begin{matrix} R_1C{=}NOH \\ | \\ R_2C{=}NOH \end{matrix}$$

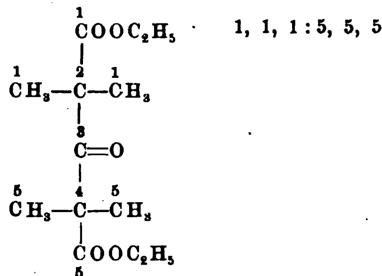
F. Baum[2]) wies den hindernden Einflufs orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung von Oximen an mehreren Beispielen nach: zwei in Orthostellung zum Carbonyl der aromatischen Ketone befindliche Alkylgruppen zeigen sterische Behinderung der Oximbildung. So liefert z. B. Mesitylglyoxylsäure:



$$C_6H_2(CH_3)_3CO.COOH + H_2N.OH = CO_2 + 2H_2O + C_6H_2(CH_3)_3CN.$$

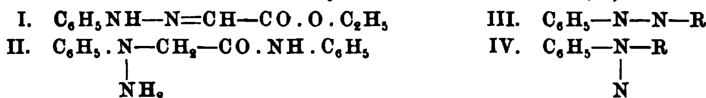
Ob diese Regel sich bestätigen wird, müssen weitere Beispiele zeigen.

Auch für das **Phenylhydrazin** ist die Grenze der Reactionsfähigkeit mehrfach erkannt und auf den Einflufs der an der Reaction selbst nicht betheiligten Molecularbestandtheile zurückgeführt worden. Am deutlichsten zeigte sich dies in folgenden Fällen[3]): Monomethyl- und Aethylacetondicarbonsäureester reagiren, Dimethyl- und Diäthylacetondicarbonsäureester nicht. Nach meiner Auffassung sind in den letzteren Gebilden Collisionen vorhanden:



so dafs für die Annäherung des Phenylhydrazins kaum Raum bleibt.

Bemerkenswerth erscheint ferner folgendes Verhalten der Base. Mit Chloressigsäureäthylester liefert sie das symmetrische (I)[4]), mit Chloracetanilid[5]) das unsymmetrische Product (II):

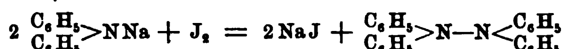


[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 285. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3211. — [3]) P. Petrenko-Kritschenko u. S. Ephrussi, Liebig's Ann. d. Chem. 289, 54; vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3203. — [4]) A. Reissert, l. c. 28, 1230. — [5]) H. Rupe u. G. Heberlein, l. c. 28, 1717.

Deutlicher kann man sich wohl kein Beispiel für die „Fernwirkung“ wünschen. Die beiden Typen (vergl. III und IV) erinnern übrigens lebhaft an die viel umstrittenen „Diazocomplexe“!

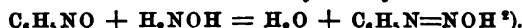
5. N→ ←N.

Verkettungen von Stickstoffatomen unter einander sind gerade in der neuesten Zeit vielfach bethätigt worden. So haben F. D. Chattaway und H. Ingle [1]) quarternäre Hydrazine erhalten, indem sie Jod auf die Natriumsubstitute secundärer Amine einwirken liefsen, z. B.:



$$2\,{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}NNa + J_2 = 2\,NaJ + {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}N{-}N{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$$

Auch doppelte Bindungen wurden auf den verschiedensten Wegen erreicht; so bei den oben erwähnten Diazo- und bei Azokörpern. Hierher gehört u. a. die Entstehung von Isodiazobenzol aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin:



$$C_6H_5NO + H_2NOH = H_2O + C_6H_5N{=}NOH\ ^{2})$$

Mit Phenylhydrazin [3]) liefert Nitrosobenzol:

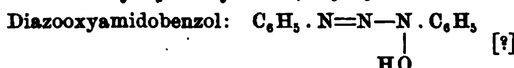


Azobenzol, $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5$



Anilin, $C_6H_5NH_2$,

aber auch neben Phenylhydroxylamin, C_6H_5NHOH:



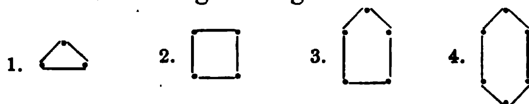
Diazooxyamidobenzol: $C_6H_5 . N{=}N{-}N(OH) . C_6H_5$ [?]

Die Verwendung des Nitrosobenzols, sowie des Phenylhydroxylamins, zweier nun leicht zugänglicher Substanzen, läfst überhaupt einen grofsen Variationsreichthum von Stickstoffverkettungen voraussehen.

Die Typen C⟷O⟷N und C⟷S⟷N haben sich zwar im letzten Jahre auch in neuer Ausstattung gezeigt [4]), aber der mir zugewiesene Raum veranlafst mich, nunmehr von den offenen zu den geschlossenen Ketten überzugehen.

Ringschliefsungen und Ringsprengungen.

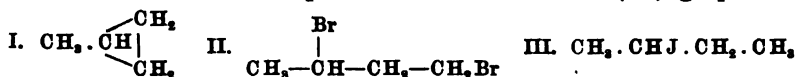
I. Kohlenstoffhaltige Ringe.



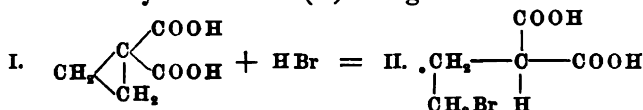
---

[1]) Journ. chem. Soc. 67, 1090. — [2]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1218. — [3]) Ch. Mills, Journ. chem. Soc. 67, 925; Walther, Journ. f. prakt. Chem. 52, 144; vergl. E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 104. — [4]) Vergl. A. Werner u. F. Bial, l. c. 28, 1374; A. Edinger, Journ. f. prakt. Chem. 51, 93; M. Busch, l. c. 51, 263.

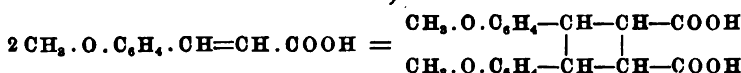
1. Das von N. Demjanoff[1]) dargestellte Methyltrimethylen (I) wird durch Brom im directen Sonnenlichte zu Dibrombutan (II), durch Jodwasserstoff hauptsächlich zu dem Jodür (III) gespalten:



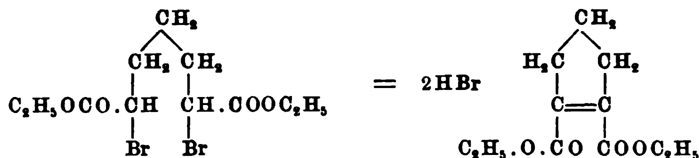
Den Einflufs der Carboxylgruppen auf die Spaltungsverhältnisse hat E. Buchner[2]) studirt und u. a. gefunden, dafs manche Di- und Tricarbonsäuren gegen Halogen und Halogenwasserstoff ziemlich beständig sind. Die 1,1-Dicarbonsäure (I) wird jedoch leicht in Bromäthylmalonsäure (II) übergeführt:



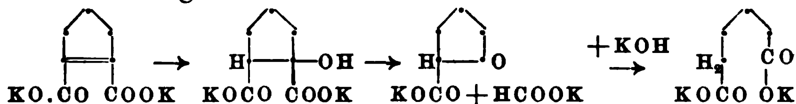
2. Die Polymerisirung der β-Methylcumarsäure im festen Zustande unter dem Einflusse des Lichtes fassen J. Bertram und R. Kürsten[3]) so auf, dafs die Bildung eines Tetramethylenringes (Parallelismus mit der Zimmtsäure) in Betracht kommt:



3. Aufser anderen nach den üblichen Methoden[4]) bewirkten Schliefsungen des Fünferringes erscheint die Reaction, durch welche R. Willstätter[5]) ein ungesättigtes Derivat, vom Dibrompimelinsäureester ausgehend, gewonnen hat, besonders bemerkenswerth:



Die Sprengung des Ringes durch Alkali zu Adipinsäure wird durch folgende Phasen illustrirt:

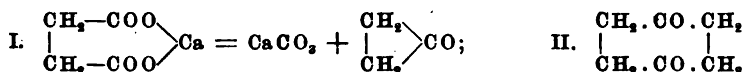


4. Die Destillation der Calciumsalze zweibasischer Säuren von genügender Kettenlage führt bekanntlich zu Ringketonen[6]).

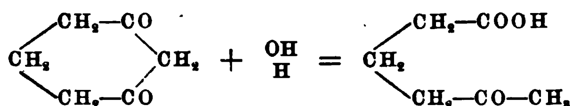
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 21. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 284, 200. — [3]) Journ. f. prakt. Chemie 51, 324. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2102, 2953. — [5]) l. c. 28, 655. — [6]) Neue Versuche von N. Zelinsky u. W. Rudewitsch, l. c. 28, 1341.

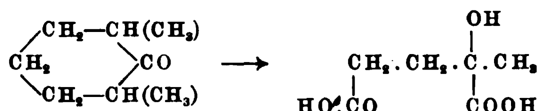
F. Feist[1]) fand nun, dafs auch bernsteinsaurer Kalk ein Ringketon liefert, wenn auch in geringer Menge; dasselbe ist jedoch nicht das Trimethylenketon I, sondern das Cyklohexandion II:



D. Vorländer[2]) hat das Dihydroresorcin durch concentrirte Barytlösung in γ-Acetylbuttersäure gespalten:

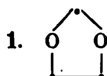


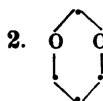
St. Kipping[3]) erhielt aus Dimethylketohexamethylen bei der Oxydation mit Salpetersäure u. a. α-α-Hydroxymethylglutarsäure bezw. deren Lacton:



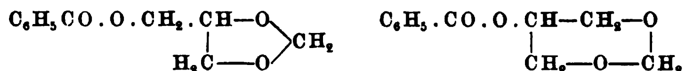
Die polycyklischen Combinationen ergaben im letzten Jahre nur die interessanten Beziehungen zu den Terpenen und Camphenen, welche schon oben[4]) besprochen sind.

II. Sauerstoffhaltige Ringe.

1. 

2. 

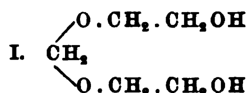
M. Schulz und B. Tollens[5]) haben die Verbindungen des Formaldehydes mit den mehrwerthigen Alkoholen studirt und gefunden, dafs dabei Formale entstehen, in denen bei geradwerthigen Alkoholen alle, bei ungeradwerthigen alle bis auf einen Hydroxylwasserstoff durch Methylen ersetzt werden. Das Glycerin liefert hierbei zwei, vermuthlich den obigen Typen entsprechende Formale, die sich dadurch von einander unterscheiden, dafs das eine ein festes, das andere ein flüssiges Benzoat giebt:

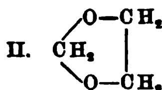


---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 731. — [2]) l. c. 28, 2348. — [3]) Journ. chem. Soc. 67, 349. — [4]) S. 133. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 20.

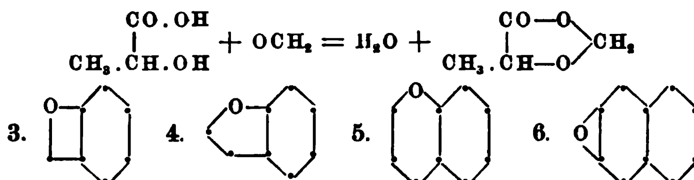
Den einfachsten Repräsentanten des Schemas 1. hat L. Henry[1]) in jener Verbindung (II) erkannt, welche Trillat und Cambin früher aus Trioxymethylen und Aethylenglycol erhalten und für einen Alkohol (I) gehalten hatten:



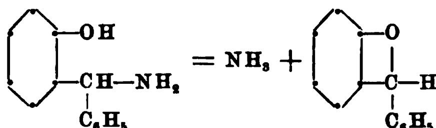


Der Methylenäthylenäther (II) ist mit Wasser mischbar.

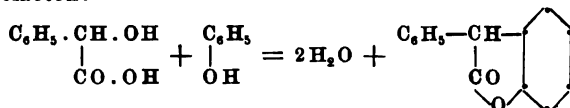
Formaldehyd liefert auch mit α-Oxysäuren Ringäther des Typus 1., z. B. mit Milchsäure[2]):



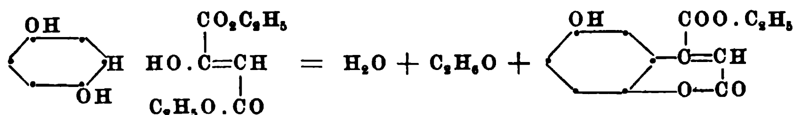
3. P. Cohn[3]) deutet die Zersetzung des o-Phenolbenzylamins durch Salzsäure folgendermaſsen:



4. Die Condensation von Phenol und Mandelsäure führt nach A. Bistrzycki und J. Flatau[4]) zu einem o-[?] Oxydiphenylessigsäurelacton:



5. Eine neue Synthese von Cumarinen aus Hydrochinon und Oxalessigäther beschreibt P. Biginelli[5]):



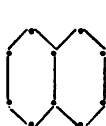
Dabei sollen zwei Raumisomeren (Schmelzpunkt 177 bis 178° und 180 bis 182°) entstehen, die sich aber vorläufig unter die

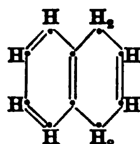
---

[1]) Compt. rend. 120, 107. — [2]) L. Henry, l. c. 120, 333. — [3]) Monatshefte f. Chem. 16, 277. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 989. — [5]) Gazz. chim. 24 [2] 491.

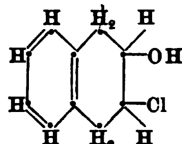
bekannten Typen nicht ohne Weiteres[1]) einreihen lassen: „dipendenti della orientazione del carbossietile rispetto al nucleo".

6. Zu der tricyklischen Combination gelangten E. Bamberger und W. Lodter[2]) auf folgendem Wege:

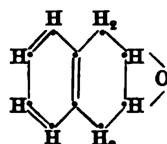

Naphtalin



Dihydronaphtalin



Chlorhydrin

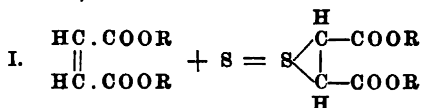


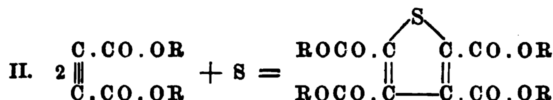
Tetrahydronaphtylenoxyd

Der letztere Körper tritt in einer triklinen und einer monoklinen Modification auf und ist ein Blutgift.

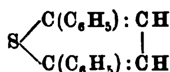
III. Schwefelhaltige Ringe.

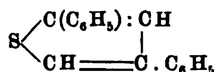
A. Michael[3]) beobachtete die Bildung des dreigliedrigen Ringes (I) bei der Einwirkung von Schwefel auf Fumarester (I), des fünfgliedrigen, bei der Einwirkung auf Acetylendicarbonsäureester (II).



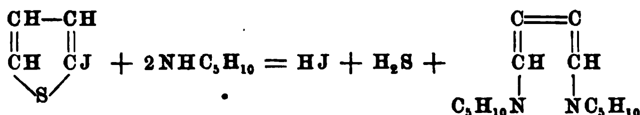


Thiophenderivate erhielten E. Baumann und E. Fromm[4]) aus Schwefel und Aethylenbindung enthaltenden Substanzen (Styrol, Zimmtsäure). Die letztere Säure liefert zwei Diphenylthiophene:





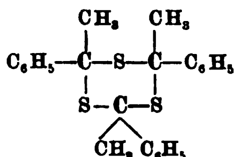
Die Sprengung des Jodthiophens durch Piperidin illustrirt A. Töhl[5]) in folgender Gleichung:



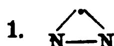
---

[1]) Vergl. oben S. 136. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 86. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1633. — [4]) l. c. 28, 890. — [5]) l. c. 28, 2218.

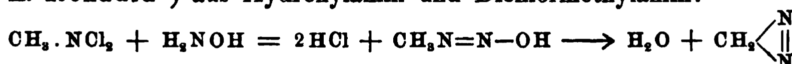
Unter den aus Acetophenon und Schwefelwasserstoff gebildeten Producten fanden E. Baumann und E. Fromm[1]) u. a. das Trithioderivat und zwar nur in einer Modification:



IV. Stickstoffhaltige Ringe.

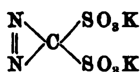


Das Diazomethan[2]) entsteht nach E. Bamberger und E. Renauld[3]) aus Hydroxylamin und Dichlormethylamin:

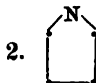
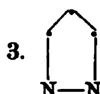


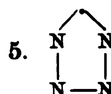
H. v. Pechmann und Ph. Manck[4]) stellten die Disulfosäure des Körpers auf folgendem Wege dar:

Cyankalium und schweflige Säure ⟶ $NH_2.CH(SO_3K)_2$, dieses mit salpetriger Säure

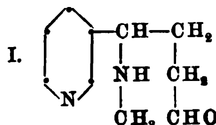
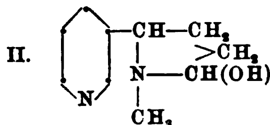


Jodwasserstoff spaltet den Ring zu Stickstoff und $CHJ.(SO_3K)_2$.—



2. Von Interesse erscheint die Bildung dieses Ringes in der Nicotingruppe. Nicotin giebt nämlich nach A. Pinner[5]) beim Stehen mit Schwefelsäure das Nicotal I., welches durch verdünnte Salzsäure zum Nicotol (II.) isomerisirt wird:

Die Sprengung der am Stickstoff substituirten Succinimide zeigt nach A. Miolati und E. Longo[6]) folgende Reihe:

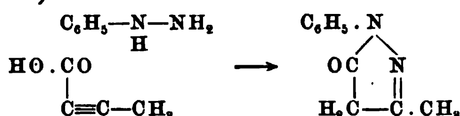
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 895. — [2]) Vergl. Jahrb. 4, 238. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1682. — [4]) l. c. 2374. — [5]) Arch. d. Pharm. 233, 572. — [6]) Atti d. R. Accad. Lincei, Rndct. 1895 [1], 351.

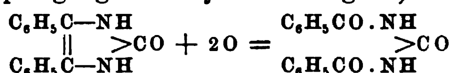
	Zersetzungsgeschwindigkeit
$(CH_3)_2CH—N<\begin{matrix}CO—CH_2\\ \vert\\ CO—CH_2\end{matrix}$	0,06781
$CH_3.CH_2.CH(CH_3)\rightarrow$	0,03723
$(CH_3)_2CH.CH_2\rightarrow$	0,03886
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2\rightarrow$	0,3356
$o\text{-}CH_3.C_6H_4\rightarrow$	0,8558
$m\text{-}CH_3.C_6H_4\rightarrow$	1,098

Unter den Radicalen mit zwei Methylgruppen zeigte das Isopropyl den gröfsten Einflufs auf den Zerfall.

3. Pyrazole sind in grofser Menge dargestellt und auch patentirt worden. Die Literatur habe ich gröfstentheils schon oben [1]) angegeben. Erwähnt möge die Addition von Phenylhydrazin an Tetrolsäure [2]) werden:

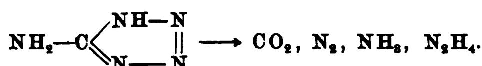


4. Die Sprengung des Glyoxalinringes [3]) durch Oxydation:



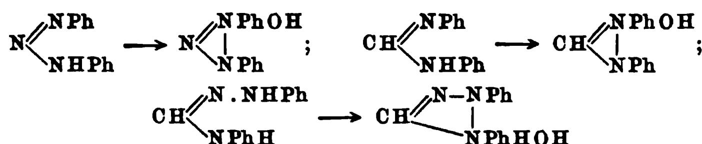
erinnert an die Spaltungen des Tolanmonureïns und an die des Lophins in Dibenzoylharnstoff bezw. Benzamid und Dibenzamid [4]).

5. Die Spaltung des Amidotetrazols [5]) durch Salzsäure liefert folgende Producte:

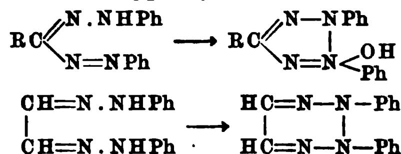


Bei der Bildung von Stickstoffkohlenstoffringen durch Oxydation zeigt sich nach H. v. Pechmann und E. Wedekind [6]) deutlich der Einflufs der Kettenlänge. So wurden z. B. die Reactionen

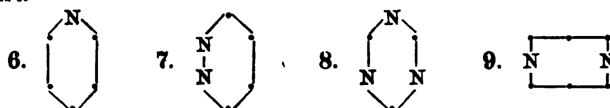
[1]) S. 138. — [2]) W. Krauth, D. R.-P. 77174; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 77. — [3]) R. Anschütz, Liebig's Ann. d. Chem. 284, 23. — [4]) E. Fischer und H. Troschke, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 708. — [5]) J. Thiele und H. Ingle, Liebig's Ann. d. Chem. 287, 233. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1688.



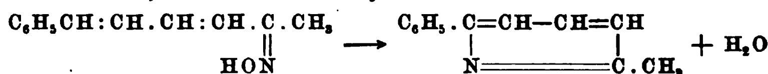
nicht verwirklicht, dagegen die Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Systemen der Typen [1]):



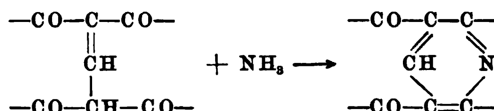
constatirt.



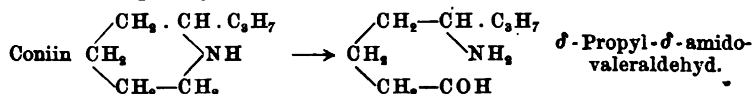
6. Eine einfache Synthese eines Pyridinderivates erzielte M. Scholtz [2]) aus dem Cinnamylenacetonoxim:



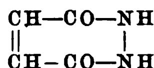
Gewisse Methylenverbindungen gehen bei der Einwirkung von Ammoniak in Pyridin [3]) über:



Bemerkenswerth erscheint die Sprengung des Ringes durch Wasserstoffsuperoxyd [4]):

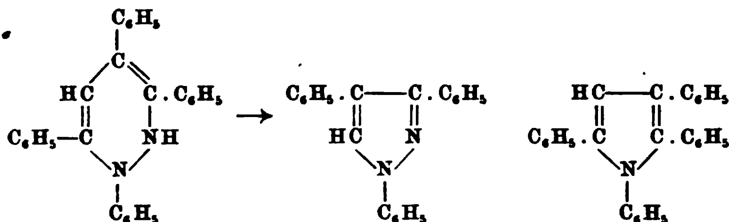


7. Hydrazide zweibasischer Säuren sind als Ringe aufzufassen, z. B. Maleïnhydrazid [5]):

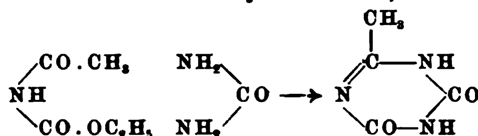


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2751; vergl. Jahrb. 4, 240. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1727. — [3]) Höchster Farbwerke D. R.-P. 79863; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 491. — [4]) R. Wolffenstein, l. c. 28, 1459. — [5]) H. A. Försterling, Journ. f. prakt. Chem. 51, 391.

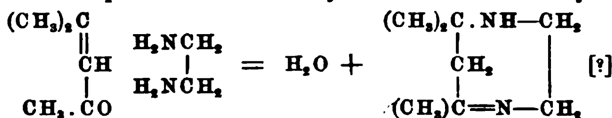
Spaltung des Ringes hat A. Smith[1]) im Sinne der folgenden Formeln beobachtet:

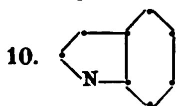
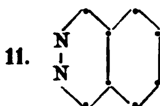
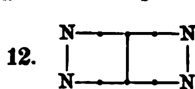


8. Aus Harnstoff und Acetylurethan[2]) entsteht ein Triazin:

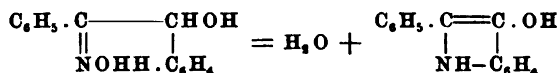


9. Den siebengliedrigen Ring nimmt J. Guareschi[3]) in dem Einwirkunsproducte von Aethylendiamin auf Mesityloxyd an:

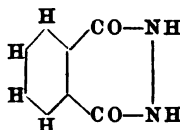


10.  11.  12. 

Benzoïnoxim liefert nach E. Fischer und H. Hütz[4]) ein Indoxylderivat:



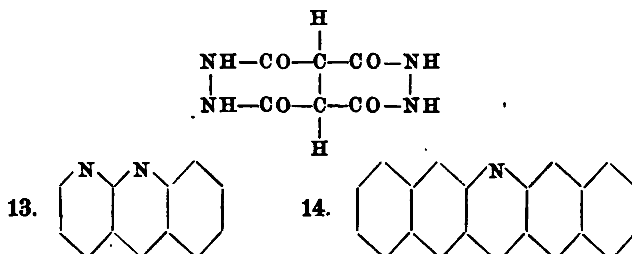
11. Das Phtalhydrazid ist nach H. A. Försterling[5]) ein Doppelring:



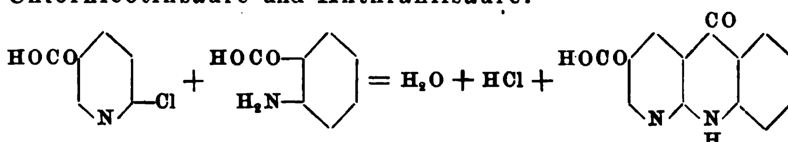
12. Ebenso das Hydrazid der vierbasischen Acetylentetracarbonsäure[6]):

---

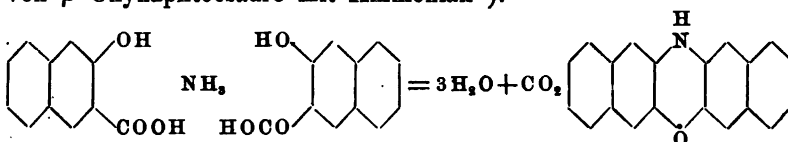
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 335. — [2]) A. Ostrogovich, l. c. 288, 319. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 161. — [4]) l. c. 28, 585. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 373. — [6]) A. Salomon und E. Pohl, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1722.



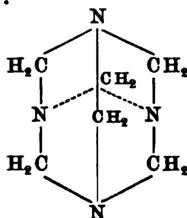
13. Die tricyklische Combination erhielt A. Reissert[1]) aus Chlornicotinsäure und Anthranilsäure:



14. Die tetracyklische Combination entsteht beim Erhitzen von β-Oxynaphtoësäure mit Ammoniak[2]):



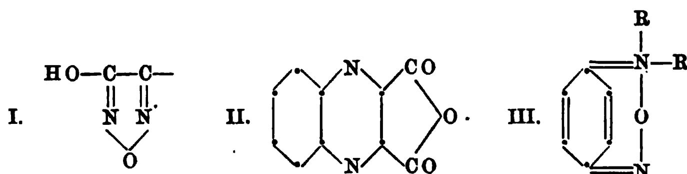
Auch das Hexamethylentetramin ist nach P. Duden und M. Scharff[3]) eine eigenartige tetracyklische Combination, die sich am Modell im Raume ungezwungen construiren läfst:



V. Sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe.

Hier mögen die Oxyfurazanderivate (I) erwähnt werden, welche A. Hantzsch und J. Urbahn[4]) aus Hydroxylamin und Oxalessigäther erhielten:

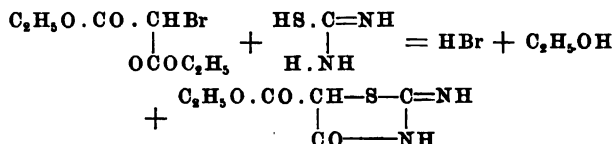
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 119. — [2]) R. Möhlau, l. c. 3096. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 218. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 753.



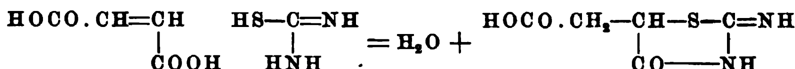
ferner der neue Typus der dreigliedrigen Combination, welcher nach A. Philips[1]) im Anhydrid der Chinoxalindicarbonsäure (II) vorliegt. Weiter gehören in diese Classe die Nitrosobasen (III), über welche O. Fischer[2]) ausführliche Mittheilungen gemacht hat.

VI. Schwefel- und stickstoffhaltige Ringe.

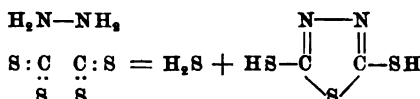
Brommalonester und Thioharnstoff geben glatt den Ring[3])



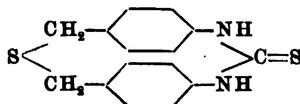
ebenso liefert der Thioharnstoff in seiner Tautoform mit Maleïnsäure den Ring[4])



Hydrazin und Schwefelkohlenstoff condensiren sich zu Thiodiazoldisulfhydrat[5])



Schliefslich sei der dreizehngliedrige Ring erwähnt, welchen O. Fischer[6]) als Sulfoharnstoff des p-Diamidobenzylsulfids erhalten hat:



---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1655. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 286, 150. — [3]) M. Conrad und L. Schmidt, l. c. 285, 204. — [4]) R. Andreasch, Monatsh. f. Chem. 16, 791. — [5]) M. Busch, D. R.-P. 81431; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 672 und l. c. 2636. — [6]) l. c. 1339.

Gruppenreagentien.

Für die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit Aceton ist bis jetzt ermittelt[1]), dafs Erythrit, Arabit, Adonit, Dulcit zwei Molekeln, Sorbit, α-Glucoheptit und Mannit drei Molekeln Aceton aufnehmen; Rhamnose fixirt nur eine Molekel, Glucose sowohl eine als zwei, endlich Fructose und Arabinose je zwei Molekeln Aceton.

Die Alkoholsäuren (z. B. Milchsäure) sollen mit Eisenchloridlösung eine brillante Gelbfärbung geben[2]).

Folgende Ringketone sind nach O. Wallach[3]) nunmehr durch ihre Semicarbazone und Oxime charakterisirt:

	Semicarbazon	Oxim	
Isothujon α	208—209°	119—120°	Schmelzpunkt
Isothujon β	184—185°		
Carvotanaceton	177—178°	92—93°	"
Carvenon α	200—201°	94°	"
Carvenon β	153—154°		
Thujamenthon	179°	95—96°	"
Tetrahydrocarvon	173—174°	105°	"

Die Farbenreaction einiger aromatischer Basen mit Wasserstoffperoxyd beschrieb L. Ilosvay[4]), Bleidoppelsalze verschiedener Pyridinderivate hat W. Goebels[5]) studirt, empfindliche Reactionen auf die Amidobenzoësäuren verdanken wir M. Oechsner de Coninck[6]).

Für primäre und secundäre Nitroverbindungen eignet sich das Eisenchlorid, namentlich zum Nachweis derselben neben Nitriten[7]).

Das Aluminiumchlorid liefert mit aromatischen Nitrokörpern[8]) gut charakterisirte Verbindungen, ferner auch mit aliphatischen und aromatischen Nitrilen[9]): $AlCl_3.2RCN$ und $AlCl_3.RCN$.

Die im Vorjahre erwähnten photographischen Entwickler[10]) müssen nach A. und L. Lumière[11]) im Benzolkern mindestens zwei Hydroxyle oder Amin-, oder je eine Hydroxy- und Aminogruppe enthalten, soweit dieselben der o- und p-Reihe angehören. Wie sich die Verhältnisse beim Naphtalin gestalten, mufs im Original nachgelesen werden. Auf den dort gegebenen Grundlagen kann man eine Reihe neuer Entwickler voraussagen

---

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2496; A. Speier, l. c. 2531. — [2]) A. Berg, Bull. soc. chim. [3] 11, 882. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1963. — [4]) l. c. 28, 2029. — [5]) l. c. 792. — [6]) Compt. rend. 120, 100. — [7]) M. Konowalow, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1850. — [8]) G. Perrier, Compt. rend. 120, 930. — [9]) l. c. 1423. — [10]) Jahrb. 4, 254. — [11]) Ann. chim. phys. [7] 4, 271.

und mithin umgekehrt die Fähigkeit, das latente photographische Bild zu entwickeln, als Gruppenreaction benutzen.

Bestimmungsmethoden.

Da bei Methoden mit einem Auszug nichts erreicht wird, mufs ich mich darauf beschränken, hier anzuführen, für welche Bestandtheile, bezw. Verbindungen neue Vorschläge der Bestimmung gemacht worden sind.

Halogene nach Carius in Combination mit der Volhard'schen Silberbestimmung [1]).

Schwefel mit Natriumperoxyd [2]) in flüchtigen Oelen [3]).

Acetyl- und Benzoylgruppen: directe Bestimmung (R. und H. Meyer) [4]).

Alkyle am Stickstoff: J. Herzig und H. Meyer [5]).

Antipyrin (volumetrisch mit Jod): M. C. Schuyten [6]).

Formaldehyd (titrimetrisch mit Hydroxylamin und Methylorange-Indicator) [7]):



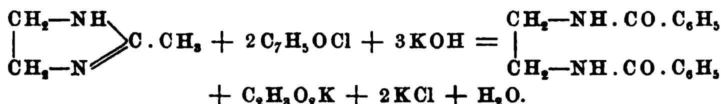
$$NH_2OH.HCl + H.CHO = CH_2:NOH + H_2O + HCl.$$

Furfurol (Condensation mit Phloroglucin): B. Welbel und S. Zeisel [8]).

Fuselöl nach dem Röse'schen Ausschüttelungsverfahren [9]): M. Glasenapp.

Ionon und Iron (Condensation mit Ammoniakderivaten): F. Tiemann und P. Krüger [10]).

Lysidin [11]) (Nachweis in verdünnten Lösungen, z. B. Harn): Ausschütteln mit Chloroform, Identificiren der Verdampfungsrückstände durch Ueberführen in das Dibenzoyläthylendiamin:



$$\begin{matrix} CH_2-NH \\ | \\ CH_2-N \end{matrix} \!\!>\!\! C.CH_3 + 2C_7H_5OCl + 3KOH = \begin{matrix} CH_2-NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CH_2-NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} + C_2H_3O_2K + 2KCl + H_2O.$$

Salicylsäure im Wein (0,0002 Thle. in 1000 Thln. Wein): Ausschüttelungsrückstand nitriren und dann mit Ammoniak in Ammoniumpikrat überführen, welches letztere einen Wollfaden gelb färbt: M. Spica [12]).

---

[1]) F. W. Küster, Liebig's Ann. d. Chem. 285, 342. — [2]) A. v. Asbóth, Chem.-Ztg. 19, 2040; A. Edinger, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 427. — [3]) Ch. Mabery, Americ. chem. Journ. 16, 83, 544. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2965. — [5]) Monatshefte f. Chem. 16, 599. — [6]) Chem.-Ztg. 19, 1786. — [7]) A. Brochet und R. Cambier, Compt. rend. 120, 449. — [8]) Monatshefte f. Chem. 16, 283. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 657; vergl. Jahrb. 4, 255. — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1754. — [11]) A. Ladenburg, l. c. 3069. — [12]) Gazz. chim. ital. 25 [1], 207.

Thiophen: Die mittelst Mercurisulfat erzeugte Verbindung $(HgSO_4.HgO)_2C_4H_4S + H_2O$ soll zur quantitativen Bestimmung und Isolirung des Thiophens aus dem Handelsbenzol benutzbar sein[1].

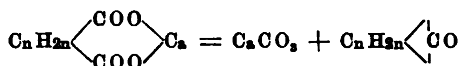
Zucker: H. Ost hat die von ihm empfohlene Kupferkaliumcarbonatlösung jetzt so combinirt, dafs sie sich als gut bewährte. Die Genauigkeit der Zuckerbestimmung erscheint nach den Zahlen in der That erhöht[2].

Nur wenig Raum steht mir noch zur Verfügung, um in gedrängtester Kürze jene Verbindungen in der gleichen Reihenfolge, wie in den Vorjahren, aufzuführen, welche weniger ihrer Reactionen wegen, die ja im Vorstehenden behandelt sind, als wegen ihres Vorkommens, ihrer physikalischen und physiologischen Eigenschaften und ihrer Verwendung unser Interesse beanspruchen.

I. Kohlenwasserstoffe.

Das Interesse für die Erdölkohlenwasserstoffe ist aufs Neue in den Vordergrund getreten, seit Methoden zur Darstellung gesättigter Ringe von allgemeiner Anwendbarkeit bekannt wurden. Es erscheint daher der Zeitpunkt auch näher gerückt, in welchem eine definitive Entscheidung speciell über die Natur der Naphtene durch die Vergleichung der synthetischen mit den natürlichen erbracht sein wird.

C. Engler und L. Jezioranski[3] haben durch zahlreiche Analysen der Einzelfractionen verschiedener Petroleumsorten (Galizien, Sumatra, Baku, Elsafs, Pennsylvanien) den Nachweis erbracht, dafs der Gehalt an Kohlenstoff gegenüber dem Wasserstoff, also auch der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigendem Kochpunkt der Fractionen ganz allgemein zunimmt. N. Zelinsky[4] hat die bekannten synthetischen Reactionen, Ringketone aus zweibasischen Säuren:



zu gewinnen, zur Darstellung des Hexamethylens und seiner Dialkylproducte verwendet und die so gewonnenen Cyclane mit denen anderer Provenienz[5] verglichen.

Das nun so bequem zugängliche Acetylen forderte natürlich zum näheren Studium seiner Eigenschaften auf. Ich verweise auf

---

[1] G. Denigès, Compt. rend. 120, 628. — [2] Chem.-Ztg. 19, 1784. — [3] Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2501. — [4] l. c. 28, 781, 1024, 1341. — [5] Vergl. auch F. Markownikoff und M. Konowalow, l. c. 1235.

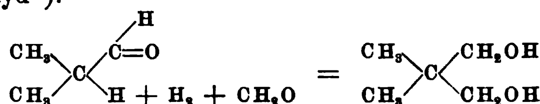
die Zusammenstellung von W. Borchers [1]) und auf die instructiven Versuche von R. Lüpke [2]). Der Schmelzpunkt des Acetylens liegt nach P. Villard [3]) bei — 81°. Derselbe Forscher hat auch die Zusammensetzung des Acetylenhydrates, $C_2H_2 . 6 H_2O$, ermittelt. Die Giftigkeit des Acetylens ist nicht so grofs, wie man gemeinhin annahm; ein Vergleich mit Leuchtgas, welches 7 Proc. Kohlenoxyd enthielt, zeigte N. Gréhant [4]), dafs das Acetylen weniger giftig wirkt.

II. Sauerstoffhaltige Verbindungen.

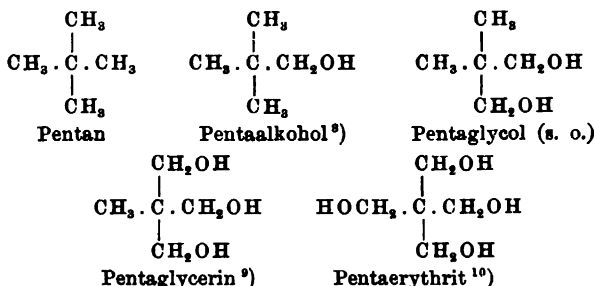
Alkohol aus dem Acetylen zu erzeugen, hat F. Krüger [5]) auf verschiedenen Wegen versucht, aber bisher ohne Erfolg.

Einen neuen Alkohol, $C_{12}H_{24}O$, Schmelzp. 102 bis 104°, Lanolinalkohol, hat G. Marchelli [6]) neben den bekannten aus den Verseifungsproducten des Lanolins isolirt.

Durch die Synthese des Pentaglycols aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd [7]):



ist folgende Reihe vervollständigt:

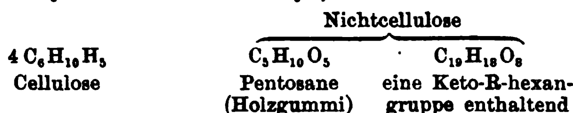


Nach der Ansicht von F. C. Crofs, E. J. Bevan und C. Smith [11]) liegen mehrfache experimentelle Beweise dafür vor, dafs in den Cellulosen ketonartige Configurationen weit verbreitet sind [12]). Während W. C. Hancook und O. W. Dahl [13])

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 7. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 2, 145. — [3]) Compt. rend. 120, 1262. — [4]) l. c. 121, 564. — [5]) Elektrochem. Zeitschr. 2, 30. — [6]) Gazz. chim. ital. 25 [1], 42. — [7]) M. Apel und B. Tollens, Liebig's Ann. d. Chem. 289, 38. — [8]) Tissier, Bull. soc. chim. [3] 5, 49. — [9]) Hosaeus, Liebig's Ann. d. Chem. 276, 75. — [10]) Vergl. Jahrb. 4, 258. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1940. — [12]) Vergl. Jahrb. 3, 516. — [13]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1558.

in der Lignocellulose einen neuen Typus erblicken, fassen E. C. C. Baly und J. C. Chorley[1]) dieselbe auf als:



Salpetersäure zerstört hauptsächlich den letzteren Bestandtheil.

Ein natürliches Lacton ist das Helenin, der Bitterstoff aus der Wurzel von Inula Helenium (Alantwurzel). J. Bredt und W. Posth[2]) haben in dem Körper zwei ungesättigte Bindungen nachgewiesen. Dieses Alantolacton, $C_{15}H_{20}O_2$, giebt ebenso wie das Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, mit Zinkstaub destillirt Naphtalin.

Auf die Arbeiten W. Zopf's[3]) über Flechtenstoffe, sowie diejenigen O. Hesse's[4]) kann ich hier nur hinweisen. Ersterer Forscher fand, dafs von 33 untersuchten Flechtenarten 25 sich als Atranorsäurebildner erwiesen. Diese Säure scheint die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ zu besitzen[5]).

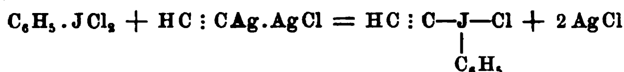
Die Studien von R. W. Tromp de Haas und B. Tollens[6]) über Pectinstoffe haben vorläufig zu der Anschauung geführt, dafs diese so schwierig rein zu isolirenden Verbindungen den Pflanzenschleimen sehr nahe stehen und als Oxy-Pflanzenschleim zu betrachten sind. In dem ursprünglichen Pectin der Pflanze mag das neutrale (Lacton oder Ester) Pectin vorhanden sein. Alkalien lösen die Pectine als Pectinsäuren, die bei der Hydrolyse in Hexosen, Pentosen und Säuren gespalten werden.

III. Halogenhaltige Verbindungen.

Unter diesen stehen noch die Jodverbindungen im Vordergrunde des Interesses, wie z. B. den Höchster Farbwerken[7]) die folgende jodhaltige Base, die zu medicinischen Zwecken dienen soll, patentirt wurde:



Gemischte fett-aromatische Jodbasensalze erhielt C. Willgerodt[8]), z. B.:



---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 922. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 285, 349. — [3]) l. c. 284, 107; 288, 38. — [4]) l. c. 284, 157. — [5]) Vergl. Cap. Theer- und Farbenchemie. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 286, 278. — [7]) D. R.-P. 77320; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 80. Andere Jodoniumbasen siehe l. c. 28, 90, 97, 1814. — [8]) l. c. 28, 2110.

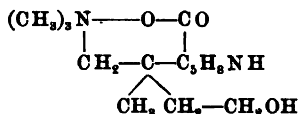
IV. Stickstoffhaltige Verbindungen.

Zahlreiche Säurehydrazide und Azide, Derivate des Hydrazins und des Azimids [1]) sind von Th. Curtius und seinen Schülern genauer studirt worden. Wir werden auf dieselben zurückkommen, wenn die angekündigten ausführlichen Abhandlungen vorliegen.

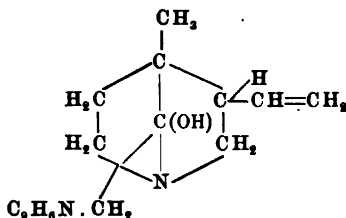
Die folgende Uebersicht möge ein, allerdings nur skizzenhaftes, Bild von dem geben, was auf dem Gebiete der stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe im letzten Jahre gearbeitet wurde:

Chlorophyll. Die Arbeiten von E. Schunck und L. Marchlewski [2]) ergaben als wichtigstes Spaltungsproduct des Chlorophylls das Phyllotaonin, $C_{39}H_{38}N_6O_6$, welches durch Methyl-, Aethyl- und Acetylderivate charakterisirt wurde. Dieser Körper wurde weiter zu Phylloporphyrin, $C_{32}H_{34}N_4O_2$, abgebaut. Die genannten Autoren constatirten auch, dafs die Existenz verschiedener Chlorophylle [3]) nicht erwiesen ist.

Chrysanthemin (aus Chrysanthemonum cinerariaefolium von F. Marino-Zuco 1890 erhalten) besitzt nach den Untersuchungen dieses Forschers [4]) folgende Constitution:

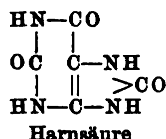


Cinchonin. Als Gesammtergebnifs der Untersuchungen und Speculationen von W. v. Miller und Rohde [5]) ergiebt sich folgende Constitution [6]):

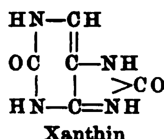


[1]) Vergl. Jahrb. 4, 104, 265; Journ. f. prakt. Chem. 52, 210, 453 ff.; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 523; vergl. oben S. 202, 211, 212. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 329; 284, 81; 288, 209. — [3]) A. Étard, Compt. rend. 120, 322; A. Gautier, l. c. 120, 355. — [4]) Gazz. chim. ital. 25 [1], 255. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1063. — [6]) Vergl. Jahrb. 4, 267; andere Publicationen in dieser Gruppe stammen von Hesse, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1300, 1424; W. Königs u. A., l. c. 1038, 1050, 1986, 3143, 3150; K. v. Norwall, l. c. 1637, 1844; Monatsh. f. Chem. 16, 321; F. Roques, Compt. rend. 120, 1170; Zd. Skraup, Monatsh. 16, 170; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 12; E. Lippmann und F. Fleifsner, Monatsh. 16, 630.

Coffeïn gehört bekanntlich zu den Derivaten des Xanthins. Dieses zeigt sich in folgendem Verhältnifs zur Harnsäure stehend:

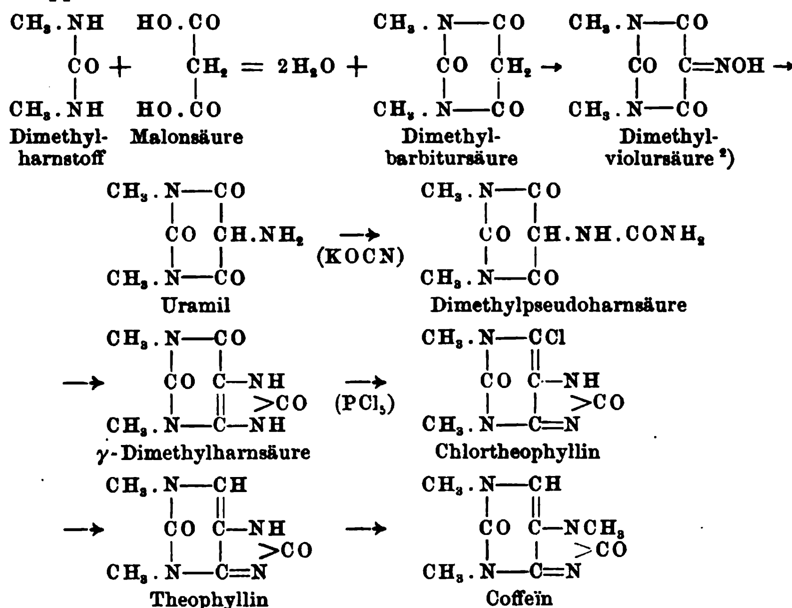


Harnsäure

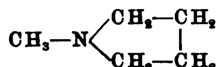


Xanthin

E. Fischer und L. Ach[1]) haben eine neue Synthese der Harnsäure und ihrer Methylderivate mitgetheilt, die auf der Wirkung der schon oben als wasserentziehendes Mittel erwähnten Oxalsäure beruht. Dieselben Autoren haben nun auch die Synthese des Coffeïns erreicht. Der Weg ist aus folgenden Etappen ersichtlich:



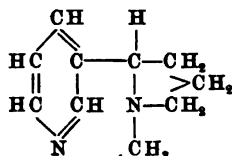
Hygrine[3]) (aus bolivianischen Cuscoblättern) sind n-Methylpyrrolidinabkömmlinge, da die Constitution der Hygrinsäure als Monocarbonsäure des



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2478, 3135. — [2]) R. Andreasch, Monatsh. 16, 17, 773. — [3]) C. Liebermann und G. Cybulski, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 578.

nunmehr feststeht. Danach ist das Nicotin (s. u.) nicht mehr der einzige Repräsentant des fünfgliedrigen Ringes unter den Alkaloiden.

Nicotin [1]. Die aus chemischen Beweisen begründete Constitutionsformel



hat auch optische Bestätigung gefunden.

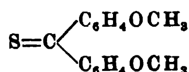
V. Anderweitige metalloidhaltige Verbindungen.

Eine rationelle Gewinnung des Trichlormethylschwefelchlorids (Perchlormethylmercaptan) hat sich P. Klason [2] patentiren lassen. Sie beruht auf der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck, wobei der Chlorschwefel als leicht flüchtig zuerst übergeht:



$$CS_2 + 3Cl_2 = SCl_2 + Cl_3C.S.Cl.$$

Das Thioketon aus Anisol und Thiophosgen



$$S{=}C{<}^{C_6H_4OCH_3}_{C_6H_4OCH_3}$$

bildet blaue Nadeln; L. Gattermann [3] ist der Meinung, dafs die Gruppe S:C: zu den Chromophoren gehört [4].

Sulfone, $R.SO_2.R$, sind mehrfach neu dargestellt worden, sowohl aliphatische als aromatische und gemischte [5]. In Bezug auf die Chinone, die mit Benzolsulfinsäure Sulfone geben, hat O. Hinsberg gefunden, dafs Benzochinon, seine Alkyl- und Halogenderivate, sofern im Benzolkern noch substituirbarer Wasserstoff vorhanden ist, ebenso α- und β-Naphtochinone Sulfone liefern, dafs dagegen die Oxy- und Amidoderivate dieser Chinone keine Sulfone erzeugen.

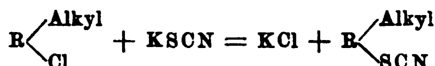
Secundäre Basen, z. B. Dimethylamin, Piperidin, geben nach A. Michaelis und K. Luxembourg [6] eine neue Classe schwefelhaltiger Basen bei der Einwirkung von Chlorschwefel:



$$4(CH_3)_2NH + S_2Cl_2 = 2(CH_3)_2NH.HCl + (CH_3)_2N{-}S{-}S{-}N(CH_3)_2.$$

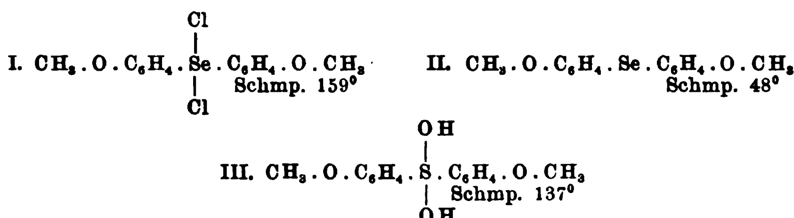
[1]) A. Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 456, 1932; Arch. d. Pharm. 233, 572; V. Oliveri, Gazz. chim. ital. 25 [1], 59; Pictet, A. und P. Crépieux, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1910. — [2]) D. R.-P. 83124; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 942. — [3]) l. c. 28, 2869. — [4]) Vergl. Cap. Theer- und Farbenchemie. — [5]) R. Otto, Liebig's Ann. d. Chem. 284, 300; Journ. f. prakt. Chem. 51, 285; O. Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1315. — [6]) l. c. 28, 165, 1015.

Die Alkylrhodanate des Pyridins, Chinolins und Isochinolins, welche A. Edinger[1]) nach der Gleichung



erhielt, haben hervorragend antiseptische Eigenschaften, ohne dabei giftig zu sein.

Die im Vorjahre[2]) mitgetheilte Umsetzung des Anisols und Phenetols mit Thionylchlorid ist nun von F. Kunckell[3]) auf das Selenylchlorid ausgedehnt worden und hat zu Verbindungen der Typen (I, II)

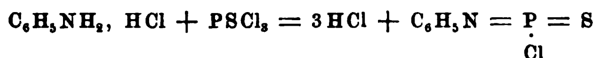


geführt. Das Halogen der ersten Verbindung läfst sich mittelst Alkali oder feuchtem Silberoxyd durch Hydroxyl ersetzen (III).

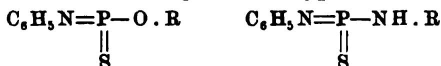
Durch Einwirkung von Fluorbor auf organische Substanzen hat V. Gasselin[4]) u. A. folgende Verbindungen erhalten:

Bordifluormethylin	$BF_2 . OCH_3$	Schmelp.	41,5°	Siedep.	87°
Borfluordimethylin	$BF . (OCH_3)_2$			„	53°
Borfluoridmethyläther	$BF_3(CH_3OCH_3)$			„	126—127°
Bordifluoräthylin	$BF_2OC_2H_5$	„	23°	„	82°
Borfluordiäthylin	$BF(OC_2H_5)_2$			„	78°
„Molek. Verbindung“	$BF_3(C_2H_5OC_2H_5)$			„	123°

Sulfophosphazoverbindungen stellten A. Michaelis und W. Kärsten[5]) dar aus Phosphorsulfochlorid und Anilin (Toluidin)-Chlorhydrat:



Die Verbindung bindet $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol. Das Chlor ist sehr beweglich, so dafs Verbindungen der Typen



dargestellt werden konnten.

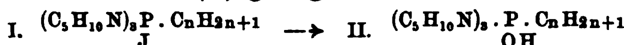
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 583; D. R.-P. 80768. — [2]) Jahrb. 4, 269. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 609. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 3, 5. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1237.

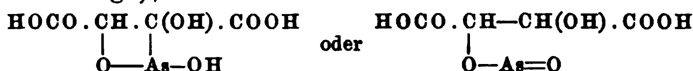
Die Studien von A. Michaelis und K. Luxembourg[1]) über n-Phosphine und n-Phosphoniumverbindungen, z. B.



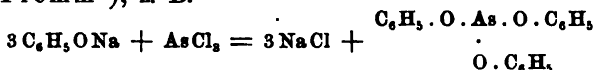
haben ergeben, dafs sich diese Phosphine ganz wie wahre Phosphine verhalten, d. h. wie solche, in welchen der Kohlenstoff mit dem Phosphor direct verbunden ist. Sie addiren z. B. Alkyljodide (I), eine Reaction, durch welche man zu den Phosphoniumbasen (II) gelangt.



Von Arsenverbindungen erwähnen wir die Tartrarsenite (Analoga des Brechweinsteins) von G. G. Henderson und A. R. Ewing[2]), welche Derivate der noch nicht isolirten Säure



sind, sowie die Arsenigsäureester der aromatischen Reihe von P. Fromm[3]), z. B.



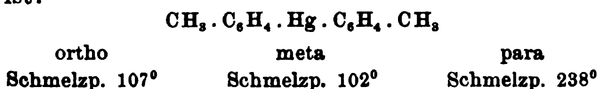
Diese entstehen leicht aus Natriumphenolat und Arsentrichlorid.

VI. Metallorganische Verbindungen.

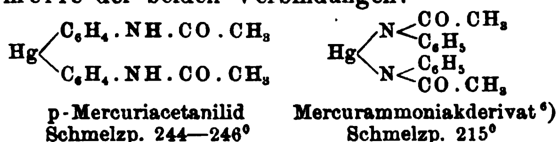
Von solchen sind im letzten Jahre hauptsächlich Combinationen des Quecksilbers genauer studirt worden. A. Michaelis[4]) hat die m-Ditolylverbindung erhalten, so dafs nun die Reihe vollständig ist:

$CH_3 . C_6H_4 . Hg . C_6H_4 . CH_3$

ortho	meta	para
Schmelzp. 107°	Schmelzp. 102°	Schmelzp. 238°



Durch die Arbeiten von L. Pesci[5]) und von A. Piccinini[5]) ist die Isomerie der beiden Verbindungen:



p-Mercuriacetanilid Schmelzp. 244—246° Mercurammoniakderivat[6]) Schmelzp. 215°

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2205. — [2]) Journ. chem. Soc. 67, 102; vergl. P. Adam, Compt. rend. 118, 1273. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 620. — [4]) l. c. 28, 588. — [5]) Gazz. chim. ital. 24 [2], 449, 453, 457. — [6]) Vergl. A. Oppenheim und S. Pfaff, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 624.

aufgeklärt worden. Nur die letztere Verbindung wird, entsprechend ihrer Constitution von Natriumthiosulfat, Jodkalium und Bromammonium zersetzt.

Ueberblicken wir zum Schlufs noch einmal, was die organische Chemie im letzten Jahre geleistet hat, so sind es zwar keine epochemachenden Neuentdeckungen, wie sie die physikalische, die anorganische Chemie in der letzten Zeit zu verzeichnen haben, aber das, was die rastlos fleifsigen Tausende von Forschern geleistet haben, sind Materialien, deren Charakterisirung am besten wiedergegeben werden kann mit den schönen Worten Victor Meyer's[1]:

„Schritt für Schritt, vom Groben allmählich zum Feineren vorschreitend, dringt die Forschung in die Räthsel der Natur ein, und das wissenschaftliche Experiment, statt sich in unerreichbare Fernen zu wagen, hat immer da einzusetzen, wo der zeitliche Stand unseres Wissens und Könnens ihm die Möglichkeit des Erfolges bietet.“

[1]) Probleme der Atomistik, S. 44.

Physiologische Chemie.

Von

F. Röhmann.

Am 13. Januar 1895 starb in der Blüthe der Jahre und auf der Höhe seines Schaffens E. Külz in Marburg (geb. am 17. April 1845 zu Deetz). In dem Vordergrunde seines wissenschaftlichen Interesses stand die Lehre vom Diabetes. Praktisch und theoretisch war sein Streben dahin gerichtet, die Behandlung des Diabetes auf eine wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Eine grofse Reihe Arbeiten von ihm und seinen Schülern beziehen sich auf das Verhalten der Kohlehydrate im Organismus, und besonders auf die Eigenschaften und die Entstehung des Glycogens. Erwähnt sei die von ihm entdeckte, nach verschiedenen Richtungen hin physiologisch interessante Thatsache, dafs das Glycogen aus der Leber unter dem Einflusse anstrengender Muskelthätigkeit verschwindet. Gleichzeitig mit Minkowski entdeckte er in Harnen von Diabetikern die β-Oxybuttersäure. Alle seine Arbeiten zeichnen sich aus durch das Streben nach gröfster Zuverlässigkeit der Methodik.

Der am 24. April 1895 erfolgte Tod Carl Ludwig's (geb. am 29. December 1816 zu Witzenhausen in Hessen) trifft zwar in erster Linie die Physiologie als solche, aber bei der grofsen Vielseitigkeit dieses seltenen Forschers berührt der Verlust nicht minder auch die physiologische Chemie. Seine Untersuchungen über die Blutgase, über die Blutgerinnung, über die Resorption von Fetten und Kohlehydraten haben vielfach anregend auf die physiologisch chemische Forschung gewirkt. — Von unberechenbarer Bedeutung ist ferner seine Thätigkeit als Lehrer; unter seinen zahlreichen Schülern befinden sich auch nicht wenige, welche der physiologischen Chemie wichtige Dienste leisteten, wie Alexander Schmidt, Schmiedeberg, Hammarsten u. A. m.

In Felix Hoppe-Seyler hat am 10. August 1895 die physiologische Chemie ihren derzeitigen hervorragendsten Vertreter verloren. Seinem Leben und Wirken ist in pietätvoller Weise von seinen Schülern E. Baumann und A. Kossel ein schönes Denkmal in der von ihm begründeten Zeitschrift für Physiologische Chemie gesetzt worden.

Hoppe-Seyler begründete seinen Ruhm durch seine Untersuchungen über den Blutfarbstoff (1862). Er entdeckte das Absorptionsspectrum desselben, er fand eine noch heute geübte Methode zur Darstellung des krystallisirten Oxyhämoglobins; er beschrieb das Methämoglobin und Hämochromogen, untersuchte die Zersetzungsproducte des Blutfarbstoffs und stellte deren Beziehungen zu den Gallenfarbstoffen fest. Er erkannte ferner, daſs der Tod bei Kohlenoxydgasvergiftung dadurch eintritt, daſs das mit Kohlenoxyd verbundene Hämoglobin nicht mehr befähigt ist, als Sauerstoffträger zu wirken. Die sich hieran knüpfenden Versuche zeigten ihm, daſs der an Hämoglobin gebundene Sauerstoff sich wie molekularer Sauerstoff verhält und nicht im Stande ist, schwer oxydirbare Substanzen zu verbrennen. Dies führte ihn zu Versuchen über die Activirung des Sauerstoffs und veranlaſste ihn, als Sitz der Oxydationen nicht das Blut, sondern die Gewebe zu betrachten (1866).

In Gemeinschaft mit Diakonow gelang es Hoppe-Seyler, das bisher nur als öligen Syrup bekannte Lecithin zu krystallisiren und seine Constitution zu ermitteln (1868). Um dieselbe Zeit begann er mit Miescher die Untersuchungen über die Eiterzellen, welche zur Entdeckung des Nucleïns führten.

Unter seiner Leitung stellte Ledderhose 1876 das Glycosamin aus dem Chitin dar. Er selbst fand — es ist dies seine letzte Arbeit gewesen —, daſs beim Schmelzen des Chitins mit Kaliumhydrat unter Abspaltung von Essigsäure „Chitosan“ entsteht, aus dem durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid Chitin regenerirt werden kann.

In seinem Laboratorium entstanden die Arbeiten von Musculus und v. Mering über die Urochloralsäure und andere gepaarten Glycuronsäuren, an welche sich Thierfelder's Untersuchung über die Glycuronsäure schloſs.

Er veranlaſste E. Baumann, die von ihm zusammen mit Buliginsky gemachten Beobachtungen über die „phenolbildende Substanz“ des Harns weiter zu verfolgen. E. Baumann entdeckte die Aetherschwefelsäuren des Harns.

Eine groſse Reihe von Versuchen widmete Hoppe-Seyler der Spaltpilzgährung. Er stellte die bei der Gährung aus einfachen bekannten chemischen Verbindungen entstehenden Producte fest und verglich sie mit den Producten, welche bei der

Einwirkung einfacher chemischer Agentien (Schmelzen mit Kali, Kochen mit Säuren u. m.) aus denselben Verbindungen entstehen.

Auch seine Versuche über das Chlorophyll seien erwähnt. Er stellte zum ersten Male im Chlorophyllan einen reinen krystallinischen Körper dar, der in naher Beziehung zum Chlorophyll steht, vielleicht sogar mit ihm identisch ist.

Endlich sei noch erinnert an Hoppe-Seyler's Lehrbuch der physiologischen Chemie und an sein in sechs Auflagen erschienenes Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse.

Wenn Ad. Wurtz den Ausspruch gethan hat, „dafs für das Ansehen und die Entwickelung der physiologischen Chemie Niemand so viel gethan habe als Hoppe-Seyler", so beruht die Berechtigung dieses Ausspruches nicht nur auf den zahlreichen und verdienstvollen eigenen Arbeiten Hoppe-Seyler's, sondern auch vor Allem darauf, dafs er nach dem einstimmigen Urtheil aller seiner Schüler durch die Vielseitigkeit seines Wissens und Könnens, sowie durch die Liebenswürdigkeit und Natürlichkeit seines Charakters wie nur wenige befähigt war, Schüler zu bilden und zu weiterem Forschen anzuregen.

Wir beginnen unseren Bericht wieder mit der Chemie der Eiweifskörper.

Otto v. Fürth beschäftigte sich unter der bewährten Leitung F. Hofmeister's mit den Eiweifskörpern des Muskelplasmas. Die letzteren sind seit den bahnbrechenden Arbeiten W. Kühne's in letzter Zeit eingehend von Halliburton untersucht worden. An die von diesen Forschern verwendeten Methoden lehnen sich auch die Otto v. Fürth's an[1]). Die durch Ausspülen mit Kochsalzlösung von Blut befreiten Muskeln, am besten von Kaninchen, wurden fein zerhackt, mit 0,6 procentiger Kochsalzlösung verrieben und entweder sofort oder nach längerem Stehen im Eisschranke abgeprefst. Man gewinnt so das Muskelplasma als eine gelblichrothe (beim Hunde bräunliche), neutral, schwach alkalisch oder schwach sauer reagirende Flüssigkeit. Dieselbe enthält zwei für den Muskel charakteristische Eiweifskörper. Erstens das Myosin (Halliburton's Paramyosinogen) und zweitens das Myogen (Kühne's Alkalialbuminat, Halliburton's Myosinogen).

Das Myosin bildet etwa 20 Proc. der Gesammteiweifsmenge des Muskelplasmas; es gerinnt bei 47 bis 50° C., wird durch Ammoniumsulfat bei einer Concentration von 12 bis 24 Proc., sowie durch Diffusion aus seinen Lösungen ausgefällt und zeigt

---

[1]) Arch. f. exp. Path. 36, 231, 1895.

im Ganzen den Charakter eines Globulins. Es besteht aus 52,69 Proc. C, 6,93 Proc. H, 16,20 Proc. N, 1,03 Proc. S und 0,45 Proc. Asche. Es ist sehr veränderlich und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine fibrinähnliche Modification, das Myosinfibrin, über.

Das Myogen bildet 75 bis 80 Proc. der Gesammteiweifsmenge. Es gerinnt bei 55 bis 65° C., wird durch Ammoniumsulfat bei einer Concentration von 26 bis 40 Proc. gefällt, fällt nicht bei der Dialyse aus, es ist weniger leicht veränderlich als das Myosin, geht aber in salzhaltigen Lösungen bei 30 bis 40° C. in das lösliche, weiterhin in das unlösliche Myogenfibrin über.

Andere Eiweifskörper, besonders Serumalbumin, sind im Muskel nicht in wesentlichen Mengen enthalten.

Im vorigen Jahre wurde ferner eine vorläufige Mittheilung von A. Gürber[1]) erwähnt, nach welcher es demselben gelungen war, die Albumine des Pferdeblutserums zur Krystallisation zu bringen. Die Methode zur Darstellung, sowie die Beschreibung der Krystalle läfst A. Gürber nunmehr durch A. Michel[2]) veröffentlichen.

Zur Darstellung der Albuminkrystalle wird Serum vom defibrinirten arteriellen Pferdeblut mit dem gleichen Volumen einer neutralen, concentrirten Ammoniumsulfatlösung versetzt. Der entstehende Globulinniederschlag wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird durch weiteren Zusatz von Ammoniumsulfatlösung das Albumin in einzelnen Fractionen gefällt; und zwar wird das Filtrat zunächst mit einem Fünftel seines Volumens, d. h. so viel Ammoniumsulfatlösung versetzt, bis eine leichte bleibende Trübung entsteht. Dieselbe geht innerhalb einiger Stunden in einen hellgelb gefärbten Niederschlag über, der sich bei der mikroskopischen Untersuchung als aus einer unendlichen Zahl kleinster Kryställchen bestehend erweist. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, das Filtrat wieder mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung bis zur Trübung versetzt; es bildet sich wieder ein krystallinischer Niederschlag. Nach dem Abfiltriren entsteht im Filtrat bei weiterem Zusatz von Ammoniumsulfat ein neuer Niederschlag u. s. f.

Die erste krystallinische Albuminfällung wird in destillirtem Wasser gelöst, filtrirt und wieder mit Ammoniumsulfatlösung bis zur opalescenten Trübung versetzt. Nach 24 Stunden wird das ausgeschiedene amorphe Eiweifs abfiltrirt und das Filtrat mit einer weiteren geringen Menge Ammoniumsulfatlösung versetzt; nach 24 Stunden hat sich dann fast das gesammte Eiweifs in Form

---

[1]) Jahrb. 4, 277. — [2]) Verhandl. d. phys.-med. Ges. z. Würzburg, N. F. 1895, 29.

schöner grofser Prismen ausgeschieden. Durch mehrmalige Auflösung und Versetzen mit Ammoniumsulfatlösung wird das Eiweifs von den letzten Spuren anhaftenden Farbstoffs und etwa amorph ausfallendem Eiweifs befreit. Will man recht grofse Krystalle erhalten, so setzt man beim letzten Umkrystallisiren Ammoniumsulfat nicht bis zum Eintritt der Trübung hinzu, sondern etwas weniger und läfst das Glas offen stehen. Dann scheiden sich innerhalb von 24 Stunden bis 1 mm lange Krystalle ab. Es sind hexagonale Prismen, auf deren einer Endfläche eine Pyramide aufgesetzt ist; sie sind positiv doppelbrechend. Werden die Krystalle in ihrer Mutterlauge oder noch besser in einer neuen Lösung Ammoniumsulfat von der Concentration der Mutterlauge aufgeschwemmt und auf dem Wasserbade erhitzt, so werden die Krystalle unlöslich in Wasser und verlieren ihre Doppelbrechung. Merkwürdigerweise erhalten sie nach drei bis vier Wochen ihre Doppelbrechung wieder, aber eine in entgegengesetztem Sinne. Durch tagelanges Behandeln mit heifsem Wasser läfst sich aus den unlöslich gewordenen Krystallen das Ammoniumsulfat entfernen, solche Krystalle haben nach dem Entwässern mit Alkohol und Aether und Trocknen bei 110° folgende Zusammensetzung:

	C	H	N	S	O
Präparat I	53,09	7,1	15,93	1,85	21,98
Präparat II	53,07	7.13	15,93	1,912	21,958

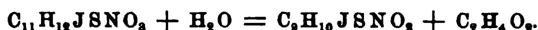
Asche enthielten sie nur in Spuren und in nicht constanten Mengen. Diese Analyse giebt also die Zusammensetzung des coagulirten Serumalbumins.

Zum Vergleich wurden die Krystalle auch in Wasser gelöst und das Ammoniumsulfat durch Dialyse zu entfernen gesucht. Es gelang dies soweit, dafs das Albumin noch etwa 0,71 Proc. Asche enthielt. Die elementare Zusammensetzung stimmte mit der des coagulirten überein, nur schien der Stickstoffgehalt um ein Geringes niedriger zu sein. Die 3procentige Lösung des dialysirten Eiweifses gerann bei 51 bis 53° C., ein Zusatz von Kochsalz erhöhte die Gerinnungstemperatur. Die specifische Drehung war α_D — 61,0 bezw. — 61,2.

Die zweite Fraction zeigte in ihren Krystallformen Aehnlichkeit mit dem Hofmeister'schen Eieralbumin, die dritte Fraction krystallisirte in Nadeln, gerann bei 56 bis 58° C., zeigte eine Drehung von α_D — 64; die vierte Fraction krystallisirte in kleinen Nädelchen. —

Die Chemiker hätten somit ein neues, einwandsfreies Ausgangsmaterial, das sie für Untersuchungen über die Constitution des Eiweifses benutzen können. Von Arbeiten der physiologischen Chemiker, die zur Aufklärung derselben beitragen, seien die folgenden erwähnt.

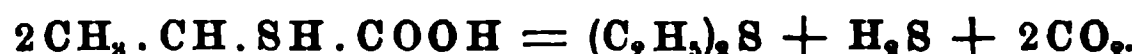
Auf die Art, wie im Eiweifs der Schwefel gebunden ist, beziehen sich eine Reihe von Arbeiten des Baumann'schen Laboratoriums. Aehnlich wie das Brombenzol so vereinigt sich nach E. Baumann und P. Schmitz[1]) auch das Jodbenzol mit dem beim Stoffwechsel entstehenden Cysteïn: Nach Fütterung von Jodbenzol enthält der Harn des Hundes Jodphenylmercaptursäure, welche entsprechend der Bromverbindung beim Behandeln mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure in Jodphenylcysteïn und Essigsäure zerfällt:



$$C_{11}H_{12}JSNO_3 + H_2O = C_9H_{10}JSNO_2 + C_2H_4O_2.$$

Die Synthese der Mercaptursäuren wurde von Franz Weifs[2]) ausgeführt. F. Suter[3]) stellt das Benzylcysteïn durch Schütteln mit Benzylchlorid und Natronlauge dar. Um sich ferner darüber zu orientiren, wie weit der Schwefel in dem Eiweifs ähnlich wie im Cysteïn gebunden ist, untersuchte Suter einerseits das Verhalten verschiedener Eiweifskörper und Hornsubstanzen, andererseits das Verhalten von Cystin und Cysteïn zu alkalischer Bleilösung. Er fand, dafs sich nur ein kleiner Theil wie im Cystin verhielt, d. h. der gröfsere Theil des Schwefels wurde beim Kochen mit alkalischer Bleilösung, aber nur ein kleiner Theil so langsam wie beim Cystin und Cysteïn abgespalten. Um nun direct zu untersuchen, ob einer der letzteren Körper bei der Spaltung des Eiweifses entsteht, wurden Mutterlaugen, die von der Darstellung des Tyrosins aus Hornsubstanz herrührten, nach bewährten Methoden verarbeitet, aber ohne Erfolg. Dagegen gelang es Suter, Thiomilchsäure als Benzylverbindung zu isoliren. Bei späteren Versuchen wurde die Thiomilchsäure nicht gefunden. Da in dem ersten Falle die Tyrosinmutterlauge durch Schimmelbildung zersetzt war, so scheint es, als ob die Thiomilchsäure kein primäres Spaltungsproduct der Eiweifssubstanzen ist.

E. Baumann[4]) weist auf die Beziehungen der Thiomilchsäure zum Cysteïn hin; sie könnte aus diesem in ähnlicher Weise entstehen, wie die Hydroparacumarsäure aus dem Tyrosin; ferner auf die Beziehungen zwischen der Thiomilchsäure und dem von Abel[5]) im Hundeharn entdeckten Aethylsulfid:

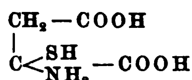


$$2CH_3.CH.SH.COOH = (C_2H_5)_2S + H_2S + 2CO_2.$$

Das von Nencki in den Darmgasen, im Harn nach Spargelgenufs und bei der Eiweifsfäulnifs gefundene Methylmercaptan entsteht vielleicht aus der Thioglycolsäure. Die Muttersubstanzen des Cystins, des Cysteïns, der Mercaptursäuren, der Thiomilch-

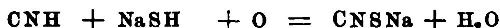
[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 20, 586, 1895. — [2]) Ibid. 20, 407, 1895. — [3]) Ibid. 20, 562, 1895. — [4]) Ibid. 20, 583, 1895. — [5]) Jahrb. 4, 284.

säure und des Aethylsulfids könnten eine geschwefelte Asparaginsäure sein:

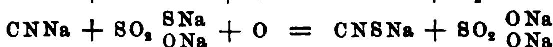


Ein kleiner Theil des durch Alkali leicht abspaltbaren Schwefels verbindet sich nach Lang[1]) im Organismus mit der Nitrilgruppe zu Rhodankalium. M. Nencki[2]) wies letzteres in dem Magensafte des Hundes nach. In Muskeln, Leber, Pankreas war es nicht vorhanden; ebenso ist bekanntlich der Speichel des Hundes und anderer Thiere im Gegensatz zu dem des Menschen rhodanfrei. Das Vorkommen im Blute war zweifelhaft. Dafs das Rhodankalium gerade im Magen enthalten ist, ist nicht nur deswegen bemerkenswerth, weil nach A. Wróbleswki[3]) Pepsin- und Labwirkung durch dasselbe beeinflufst werden kann, sondern auch darum, weil seine Entstehung vielleicht auf denselben Stoffwechselvorgängen beruht, wie die der auffallend grofsen Ammoniakmengen (s. u.), welche sich in der Magenschleimhaut finden.

Da das Rhodankalium ungiftig ist, so kam J. Lang[4]) auf den Gedanken, die in den Körper eingeführte Blausäure mit Hülfe von Schwefelverbindungen zu entgiften. In der That erwiesen sich Schwefelnatrium und Natriumthiosulfat als wirksam. Die praktische Verwendung des ersteren scheitert an seiner eigenen Giftigkeit. Dagegen ist das Natriumthiosulfat als wirksames Antidot (5- bis 10proc. Lösung subcutan injicirt) gegen Blausäure und Cyankalium zu empfehlen. Die Rhodanbildung setzt eine gleichzeitige Oxydation voraus:



$$CNH + NaSH + O = CNSNa + H_2O$$



$$CNNa + SO_2 {SNa \atop ONa} + O = CNSNa + SO_2 {ONa \atop ONa}$$

Eine ganze Reihe anderer schwefelhaltiger organischer Körper (Methylmercaptan, Aethylsulfid, xanthogensaures Natrium, thioglycolsaures Natrium, carbaminthioglycolsaures Natrium) war unwirksam, Cysteïn und Cystin nur wenig wirksam.

Nach Siegfried Tauber[5]) ist auch die Bildung der Phenylschwefelsäuren im Organismus eine mit Oxydation verbundene Synthese. Während man bisher annahm, dafs sich die Aetherschwefelsäuren der Phenole durch Paarung von Phenol und Schwefelsäure bilden, nimmt Tauber an, dafs sie aus Phenol und schwefliger Säure entstehen:



$$C_6H_5OH + HSO_3Na + O = C_6H_5OSO_3Na + H_2O.$$

---

[1]) Vergl. dies. Jahrb. 4, 297, 1894. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1318, 1895. — [3]) Ibid. 28, 1719, 1895. — [4]) Arch. f. exp. Path. 36, 75, 1895. — [5]) Ibid. 36, 197, 1895.

Er schliefst dies daraus, dafs schwefelsaure Salze ohne Einflufs auf den Verlauf der Vergiftung mit Phenol sind, während Natriumsulfit, soweit es seine eigene Giftigkeit gestattet, antidotarisch wirksam ist.

Aus der Roth- bezw. Braunfärbung, welche Eiweifskörper und eiweifsartige Substanzen (Seide, Wolle, Haare, Leder, Horn) annehmen, wenn sie nach Behandlung mit salpetriger Säure in passender Weise mit Phenolen und Aminen zusammengebracht werden, hatte Fr. Obermayer geschlossen, dafs in dem Eiweifs bisher nicht vorausgesetzte aromatische Amidogruppen vorhanden wären [1]). Demgegenüber zeigt Karl Landsteiner [2]), dafs auch Tyrosin ganze analoge Reactionen giebt. Die von Fr. Obermayer beobachteten Färbungen seien also wohl eher auf die im Eiweifs enthaltene Tyrosingruppe zu beziehen. Die Reactionen sind aber nicht nothwendig bedingt durch die in der Seitenkette enthaltene Amidogruppe. Selbst Paroxybenzoësäure und Salicylsäure geben ähnliche Färbungen, wenn man sie mit salpetriger Säure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und dann z. B. Resorcinlösung hinzufügt. Nach Landsteiner sind die hierbei aus den aromatischen Oxysäuren entstehenden gefärbten Producte Diazokörper (?) Löst man Salicylsäure in 50 proc. Essigsäure und versetzt mit einem Ueberschufs von Natriumnitrit, so scheiden sich nach längerem Stehen in sehr guter Ausbeute Krystalle von der Zusammensetzung der Diazosalicylsäure ab. Bezüglich der directen Bildung von Diazokörpern aus Phenolen verweist Landsteiner auf Weselsky, Ber. d. d. chem. Ges. 8, 98.

Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erhielt S. G. Hedin [3]) aus verschiedenen Proteïnkörpern eine Base, die er für identisch mit dem von Schulze und Steiger aus etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen dargestellten Arginin hält.

Das Verhalten des Ammoniaks, also des Endproductes des Eiweifsstoffwechsels, in den verschiedenen Organen untersuchte Nencki nach einer von ihm und Zaleski ausgearbeiteten Methode [4]) zusammen mit J. P. Pawlow und J. Zaleski [5]). Sie fanden den Ammoniakgehalt von Blut und Geweben bei Fütterung mit Fleisch erheblich gröfser als im Hunger; von den Organen zeichnete sich die Magenschleimhaut durch einen besonders hohen Gehalt an Ammoniak aus, und zwar auch in dem Falle, dafs der Magen ohne Einführung von Nahrungsmitteln zur Thätigkeit veranlafst wurde. Das Pfortaderblut und besonders die Darmvenen enthielten erheblich mehr Ammoniak als das arterielle Blut, ein directer Beweis

[1]) Vergl. Jahrb. 4, 508, 575. — [2]) Centralbl. f. Physiol. 8, 773 u. 9, 433, 1895. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 155, 1895. — [4]) Arch. f. exp. Path. 36, 385, 1895. — [5]) Ibid. 37, 26, 1895.

[illegible] Leber [illegible] Gesamtmenge [illegible] wird es [illegible] Einen neuen Beweis für die Harn- [illegible] die Menge des [illegible] der Leber [illegible] Harnstoff zu [illegible] mit [illegible] Harnstoff [illegible] Methode zur Harnstoff- [illegible] Flüssigkeiten [illegible] Harnstoff aus [illegible] —

[illegible] die Veränderungen, welche [illegible] Flüssigkeiten [illegible] ähnlicher [illegible] in den ersten [illegible] Diese [illegible] sind [illegible] zu gewissen [illegible] auf die [illegible] Auch die [illegible] Zeit [illegible] Verdauung. Die Lösung [illegible] —

[illegible] Theorie der Elektrolyse [illegible] Untersuchung [illegible] ausgeführt. Er bestimmte [illegible] Lösungen verschiedener [illegible] in [illegible] Proc. Normalsalz- [illegible] Werte zeigt, dass ein Neutrali- [illegible] ein [illegible] „Frictionsphänomen“ [illegible] HCl und des Nichtleiters [illegible] Die Form der Curve weist indessen auf einen Zustand

[illegible] med. Wochenschr. [illegible] Nr. [illegible] — [2] Arch. f. exp. Path. 36. 395, [illegible] — [illegible] 62. 1. [illegible] — [illegible] Archives de [illegible] — [illegible] nach dem Referat von Boruttau im [illegible]

hydrolytischer Dissociation hin, dessen Gröfse zu 20 Procent bei $^1/_{20}$ Normallösungen sich berechnet; also verhält sich, wie bekannt, das Eiweifs zu Säuren wie eine schwache Base (über umgekehrt schwach saures Verhalten zu Alkalien wurden gleichfalls Versuche angestellt, aber noch nicht abgeschlossen). Ferner zeigt die Curve, dafs eine 0,05 Normallösung von Albumin einen Gehalt von circa 4 g pro 100 ccm entsprechen würde, das chemische Aequivalent des Hühnereiweifses also etwa 800 sein müfste. Analoge Versuche mit dem als Peptonum siccum Witte im Handel erhältlichen Albumosengemisch, sowie mit durch Pankreasverdauung aus Fibrin erhaltenem Pepton ergaben entsprechende Curven, nach denen das chemische Aequivalent der Albumosen im Mittel = 600, des Peptons = 250 sein würde. Ein Vergleich der für das Salzsäurebindungsvermögen der Eiweifskörper berechneten Werthe mit den durch die üblichen klinischen Salzsäurereagentien [1]) gelieferten Resultaten ergab, dafs Phloroglucinvanillin und Benzopurpurin den theoretisch neutralen Punkt ziemlich genau angeben, während Congoroth erst verändert wird, wenn die Lösung eine gröfsere Menge hydrolytisch dissociirter Salzsäure enthält.

Weitere Untersuchungen bestätigten für die Pepsinwirkung die von Tammann [2]) mit Bezug auf die Wirkung anderer Fermente ausgesprochene Ansicht, dafs die durch Fermente bedingte hydrolytische Zersetzung sich von der durch Wasser bei höherer Temperatur oder Säuren hervorgebrachten sehr wesentlich unterscheidet. Die Reactionsgeschwindigkeit war zwar der Pepsinmenge proportional (Brücke), der Verlauf des Digestionsprocesses setzte sich aber aus zwei Phasen zusammen, über deren erstere nichts Bestimmtes gesagt werden kann, während für die zweite mit Unterstützung von Arrhenius berechnet werden konnte, dafs die Umsetzung der noch umzusetzenden Menge proportional ist:

$$\frac{dx}{dt} = Const.\ P\,(Q - x),$$

worin x die umgesetzte, Q die zu lösende Eiweifsmenge bedeutet. Da dieselbe Gesetzmäfsigkeit für die Rohrzuckerinversion gilt, und da die Stärke der Inversion durch verschiedene Säuren deren Dissociationsgrade proportional ist, so wurde das Gleiche für die Bedeutung der Säuren im Digestionsprocesse erwartet; es fand sich jedoch in Versuchen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Milchsäure nicht bestätigt [3]); auch nicht, als die Veränderungen der molekularen Leitfähigkeit dazu benutzt wurden, die Reactionsgeschwindigkeit bei der künstlichen Verdauung zu bestimmen.

---

[1]) Vergl. dies. Jahrb. 2, 237, 1892. — [2]) Ibid. 2, 247, 1892. — [3]) Ibid. 4, 292, 1894.

Mit der Rolle, welche die Salzsäure bei der Pepsinverdauung spielt, beschäftigt sich auch A. Gürber[1]). Er bestimmte ebenfalls die Mengen von Salzsäure, welche von dem Eiweifs und den aus ihm entstehenden Verdauungsproducten gebunden werden[2]). Als Indicator auf freie Salzsäure benutzte er Phloroglucinvanillin. Protalbumosen und Dysalbumosen banden auf etwa 7 Atome Stickstoff 1 Molekül Salzsäure, Heteroalbumosen auf 6 Atome, Deuteroalbumosen auf etwa 3 Atome und das Pepton auf 4 Atome Stickstoff 1 Molekül Salzsäure. Für die Verdauung wirksam ist nur diejenige Säure, die durch das Günzburg'sche Reagens als frei nachweisbar ist. —

Nachdem es gelungen ist, nicht nur die pflanzlichen Globuline, sondern auch Hühnereiweifs und Serumalbumin in Krystallen darzustellen, liegt es natürlich nahe, zu versuchen, auch andere Eiweifskörper zum Krystallisiren zu bringen. In erster Linie ist hierbei zu denken an das Caseïn, da dasselbe leicht rein und völlig unverändert darzustellen ist.

Einen diesbezüglichen Versuch stellte W. v. Moraczewski[3]) an. Er versetzte eine concentrirte Lösung von Caseïn in Ammoniak mit dem gleichen Volumen einer ammoniakalischen Magnesiamixtur. Nach mehreren Wochen hatte sich am Boden ein geringer Niederschlag abgesetzt, der aus mikroskopischen, allmählich in Nadeln zerfallenden Sphärolithen bestand. Die Ausbeute war aber nur sehr gering, aus 30 g Caseïn kaum 0,3 g Spärolithe. Die letzteren lösten sich leicht in Salzlösung und bestanden zu 45 Proc. aus Asche, die 22,71 Proc. Mg und 22,31 Proc. P enthielt. Sollten diese Sphärolithe nicht nur mit Eiweifs verunreinigte Phosphate gewesen sein? —

Es erscheint als eine sehr bemerkenswerthe Thatsache, dafs die Nucleoproteïde, die wesentlichen Bestandtheile des Zellkernes, sich vor anderen Eiweifskörpern durch ihren Eisengehalt auszeichnen.

Den hohen Eisengehalt des „Pankreasproteïds" betont Hammarsten, die eisenhaltigen Proteïde der Leber veranlafsten Schmiedeberg und seine Schüler zu den Arbeiten über das sogenannte Ferratin[4]). Nach Angabe von Franz Vay sind 50 bis 60 Proc. des gesammten Eisens der blutfreien Leber als Ferratin extrahirbar. Das Eisen läfst sich in diesen Nucleoproteïden unter normalen Verhältnissen erst nach dem Veraschen mit den Eisenreagentien nachweisen. Nach Fütterung von Eisensalzen erhält man aber, wie Woltering[5]) fand, ein Nucleoproteïd mit einem

[1]) Sitzungsber. d. Würzb. med. Ges. 1895. — [2]) Vergl. dies. Jahrb. 4, 278, 1894. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 71, 1895. — [4]) Vergl. Jahrb. 3, 257; 4, 280, 285. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 186, 1895.

höheren Eisengehalt als normal, in dem sich öfters das Eisen, ohne den Stoff zu verbrennen, direct nachweisen läfst. Es scheint also in diesen Fällen zum Theil salzartig gebunden zu sein. Diese Beobachtungen von Woltering, sowie eine anscheinend völlig einwandsfreie Versuchsreihe von Kunkel [1]) scheinen im Gegensatz zu zahlreichen anderen Angaben zu beweisen, dafs Eisen in anorganischer Form vom Darm aus aufgenommen und, wie sich aus den Versuchen Kunkel's ergiebt, in Beziehung zur Blutbildung treten kann. Sollten sich die Angaben Kunkel's bestätigen, so wäre die Blutbildung mit einem äufserst merkwürdigen synthetischen Processe — Bildung einer eisenhaltigen organischen Verbindung — verknüpft.

In Form von reinem Hämin in den Magen gebrachtes Eisen wird nach Versuchen von M. Cloetta [2]) nicht resorbirt.

Zur Darstellung von Hämin verfuhr M. Cloetta [3]) in einer von der sonst geübten Methode abweichenden Weise. Die durch Centrifugiren mit 2 Proc. Glaubersalzlösung gereinigten rothen Blutkörperchen wurden mit 96 Proc. Alkohol gefällt; das ausgeprefste Gerinnsel wurde mit 96 Proc. Alkohol, dem einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt waren, wiederholt extrahirt. Die vereinigten Extracte werden nach 24 stündigem Stehen filtrirt, zum Sieden erhitzt und mit einigen Cubikcentimetern einer concentrirten alkoholischen Salzsäurelösung versetzt. Beim langsamen Erkalten schied sich salzsaures Hämin ab. Dasselbe enthielt 63,35 Proc. C, 7,27 Proc. H, 7,00 Proc. N, 9,66 Proc. Fe. Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{30}H_{34}N_3FeO_3\,{}^4/_5\,HCl$. Der zu geringe Salzsäuregehalt erklärt sich durch eine beim Auswaschen des salzsauren Hämins eintretende Dissociation. Die von allen bisherigen Präparaten abweichende Zusammensetzung [4]), speciell der niedrige Stickstoffgehalt, beruht nach M. Cloetta darauf, dafs das von anderen Forschern dargestellte Hämin vermuthlich mit Xanthinkörpern verunreinigt war.

Die Ueberführung des Theobromins in methylirte Harnsäuren durch Emil Fischer hat den Physiologen recht gegeben, welche trotz der Verschiedenheiten der Constitution auf Grund der Beobachtungen am Thierkörper eine Entstehung von Harnsäure aus Xanthinkörpern behauptet hatten. Wie dieselbe stattfindet, entzieht sich zunächst noch völlig unserer Kenntnifs, auch scheint zur Zeit noch wenig Aussicht vorhanden zu sein, hinter den Mechanismus dieser Umwandlung zu gelangen. Fütterungsversuche mit den Xanthinkörpern selbst führen offenbar nicht zum Ziel.

[1]) Arch. f. ges. Physiol. 61, 595, 1895. — [2]) Arch. f. exp. Path. 37, 69, 1895. — [3]) Ibid. 36, 349, 1895. — [4]) Vergl. Jahrb. 4, 282, 1894.

Nach Versuchen von Eugen Rost[1]) geht von verfüttertem Theobromin und Coffeïn ein mehr oder weniger grofser Antheil, aber höchstens etwa 30 Proc. unverändert in den Harn über. Von dem Rest wird, wie gleichzeitig Manfredi Albanese[2]) und R. Gottlieb[3]) in Gemeinschaft mit St. Bondzynski fanden, ein Theil als Methylxanthin im Harn ausgeschieden. Hier wird also im Thierkörper gewissen Substanzen die Methylgruppe entzogen, die in anderen Fällen, z. B. bei der Bildung von Methylpyridin, nach Fütterung mit Pyridin zur Anlagerung gelangt. Nach diesen Versuchen ist es nicht unwahrscheinlich, dafs auch das Heteroxanthin des Harns von höher methylirten Xanthinkörpern der Nahrung herstammt. Dasselbe ist nach Versuchen von M. Krüger und G. Salomon[4]) ein im Harnstoffkern methylirtes Xanthin; ob es mit dem nach Fütterung mit Coffeïn und Theobromin im Harn auftretenden Methylxanthin identisch ist, läfst sich noch nicht sagen. M. Krüger und G. Salomon erhielten das Heteroxanthin in einer Menge von 7,5 g neben 12,5 g Paraxanthin und 13 g Xanthin aus 10000 Litern Menschenharn. Vom Paraxanthin vermuthen sie, dafs es ein Aethylxanthin ist.

Eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung liefs sich nach der Eingabe von Theobromin und Coffeïn nicht nachweisen. Dagegen fand Weintraud[5]) nach Fütterung von grofsen Mengen der nucleïnreichen Kalbsmilch eine erhebliche Zunahme der Harnsäure im Harn des Menschen. Der in der ausgeschiedenen Harnsäure enthaltene Stickstoff stellte aber nur einen kleinen Theil von dem Stickstoff dar, der in Form von Xanthinbasen in der gefütterten Thymus enthalten war.

Weiter fanden St. Bondzynski und R. Gottlieb[6]), dafs in dem Harn eines Leukämikers die Xanthinkörper vermehrt, die Harnsäure gleichzeitig vermindert war. Sie legten sich deswegen die Frage vor, ob nicht im Organismus des Leukämikers vielleicht die Fähigkeit beeinträchtigt ist, die Xanthinkörper der Nahrung in normaler Weise zu verarbeiten. Der Versuch sprach nicht für diese Annahme, denn auch der Leukämiker zerstörte per os aufgenommenes Theobromin ebenso vollständig wie der Gesunde; ein entsprechender Theil erschien auch hier unverändert im Harn, ein anderer wurde als Methylxanthin ausgeschieden.

Martin Krüger[7]) arbeitete eine neue Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn aus. Er fällt in einem Theile des Harns zuerst die Harnsäure mit den Xanthinkörpern durch

---

[1]) Arch. f. exp. Path. 36, 56, 1895. — [2]) Ibid. 35, 449, 1895. — [3]) Ibid. 36, 45, 1895 und Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1113, 1895. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 169, 1895. — [5]) Verhdlg. d. physiol. Ges. zu Berlin 1895, S. 20. — [6]) Arch. f. exp. Path. 36, 127, 1895. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 311, 1895.

Kupfersulfat und Natriumbisulfit, dann zerstört er in einem anderen Theile die Harnsäure mit Braunstein und fällt wieder mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit; aus der Differenz im Stickstoffgehalte beider Niederschläge wird die Harnsäure berechnet.

Gottfried von Ritter [1]) bestätigt die Brauchbarkeit der Methoden von Hopkins: Die Harnsäure wird durch Chlorammonium gefällt und gewogen, oder der durch Chlorammonium erhaltene Niederschlag wird mit Ammoniumsulfat chlorfrei gewaschen und in kohlensaurem Natrium gelöst; die Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt und mit Kaliumpermanganat titrirt.

K. A. H. Mörner [2]) beschäftigte sich sehr eingehend mit den Proteïnstoffen des normalen Menschenharns. Der Harn enthält in gequollenem Zustande das „typische Harnmukoid". Dasselbe scheidet sich beim Stehen in Form eines Wölkchens, der bekannten Nubecula, ab und läfst sich durch Filtriren sammeln. Es ist löslich in verdünntem Ammoniak und aus dieser Lösung durch Essigsäure fällbar, die Fällung ist im Ueberschufs der Essigsäure ziemlich leicht löslich. Es giebt die Farbenreactionen des Eiweifses und liefert beim Kochen mit Säuren eine reducirende Substanz. Es dreht links, und zwar α_D — 62 bis 67. Die Zusammensetzung ist: 49,40 Proc. C, 12,47 Proc. N, 2,30 Proc. S.

Aufser dem Harnmukoid enthält jeder normale Harn geringe Mengen eines genuinen Eiweifskörpers, hauptsächlich Serumalbumin. Dasselbe wird gleichzeitig mit Chondroitinschwefelsäure und Nucleïnsäure gefällt, wenn man den Harn 24 Stunden dialysirt, ihn dann mit 0,1 bis 0,3 Proc. Essigsäure versetzt und mit Chloroform schüttelt.

K. Bülow [3]) benutzte die Barytverbindungen zur Darstellung der dextrinartigen Abbauproducte der Stärke. Das Amylodextrin wurde erhalten, indem Stärke bis zur Verflüssigung mit Diastase digerirt und die Lösung in Alkohol filtrirt wurde, oder die Stärke wurde in bestimmtem Verhältnifs mit Aetzkali erhitzt, mit Essigsäure angesäuert und durch Alkohol gefällt. Die 2 proc. Lösung des Niederschlages wurde mit Baryt versetzt. Die hierbei entstehenden Barytverbindungen hatten eine constante Zusammensetzung, welche auf die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8Ba(OH)_2$ stimmte. Das Amylodextrin selbst unterschied sich sehr wesentlich von dem durch Lintner und Düll beschriebenen, dessen Darstellung K. Bülow

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 288, 1895. — [2]) Skandinavisches Archiv 6, 332, 1895. — [3]) Arch. f. d. ges. Physiol. 62, 131, 1895.

überhaupt nicht gelang. Das durch Einwirkung von Diastase auf Stärke erhaltene Erythrodextrin färbte sich mit Jod braunroth und reducirte bei Zimmertemperatur alkalische Kupferlösung nicht. Aus seinen 10 Proc. Alkohol enthaltenden Lösungen wurden beim Zusatz von annähernd gesättigter 10 proc. alkoholischer Barytlösung Niederschläge von wechselndem, aber stets niedrigerem Barytgehalt erhalten, als beim Amylodextrin. Sie entsprechen den Formeln $(C_6H_{10}O_5)_5Ba(OH)_2$ bezw. $(C_6H_{10}O_5)_6Ba(OH)_2$. Vermuthlich waren die Niederschläge nicht ganz rein. Trotzdem zeigten die aus ihnen dargestellten Erythrodextrine in allen Fällen ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +190$. Das specifische Drehungsvermögen ist also augenscheinlich ein viel minderwerthiges Kriterium auf die Reinheit der Präparate, als die Analyse ihrer Barytverbindungen.

Der Barytgehalt des Achroodextrins pafste zur Formel $(C_6H_{10}O_5)_4Ba(OH)_2$.

Vor einiger Zeit hatte E. Salkowski[1]) die Entdeckung gemacht, dafs der menschliche Harn bei Abwesenheit von Traubenzucker Pentosen enthalten kann. Der Harn gab stark die Tollens'sche Phloroglucin-Salzsäurereaction, er reducirte Fehling'sche Lösung stark, gährte nicht, lieferte ein in warmem Wasser leicht lösliches Osazon vom Schmelzp. 159° C. und dem berechneten N-Gehalt (17,07 Proc. N). E. Salkowski und Ferd. Blumenthal[2]) fanden dann neuerdings zwei Fälle, wo der Harn wiederum Pentosen, aber keinen Traubenzucker enthielt. Im Harn von Diabetikern gelang es ihnen nicht, Pentosen nachzuweisen, dagegen erhielten E. Külz und J. Vogel[3]) sowohl aus Harnen von Diabetikern, wie aus dem zuckerhaltigen Harn von Hunden nach Pankreasexstirpation und Phloridzinfütterung geringe Mengen eines Pentosazons.

Das Auftreten der Pentosen steht in keinem Zusammenhange mit der Nahrung. Von vornherein war dies nicht unwahrscheinlich, da die Pentosen in den Nahrungsmitteln weit verbreitet sind und direct gefütterte Pentosen zum Theil unverändert in den Harn übergehen. Andererseits zeigte allerdings H. Weiske[4]), dafs der Harn der Pflanzenfresser keine Pentosen enthält, obgleich von den in Heu und Hafer enthaltenen Pentosanen 50 bis 65 Proc. verdaut werden.

Nach E. Salkowski beruht die Pentosurie auf einer Anomalie des Stoffwechsels. Er setzt sie in Beziehung zu der Beobachtung Hammarstens[5]), nach welcher sich aus dem Pankreas-

---

[1]) Vergl. Jahrb. 2, 240, 1892. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 1895, Nr. 17. [3]) Zeitschr. f. Biol. 32, 185, 1895. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 20, 489, 1895. — [5]) Vergl. Jahrb. 4, 285, 1894.

proteïd beim Kochen mit Säuren ein Kohlehydrat abspaltet, das ein Osazon liefert, welches nach den Untersuchungen E. Salkowski's eine völlige Uebereinstimmung mit dem Pentosazon des Harnes zeigt. Es würde die Pentosurie auf eine Alteration des Pankreas deuten und somit eine entfernte Aehnlichkeit mit dem Diabetes mellitus haben.

Emil Fischer bringt in Gemeinschaft mit Paul Lindner[1]) eine Reihe neuer Beobachtungen, welche die specifische Wirkung der aus verschiedenen Saccharomyceten gewonnenen Enzyme beweisen. Schizosaccharomyces octosporus Beyerinck, welcher Maltose, aber nicht Rohrzucker vergährt, liefert nach dem Trocknen ein Wasserextract, das Rohrzucker nicht invertirt, aber Maltose spaltet. Umgekehrt verhält sich Saccharomyces Marxianus.

Sehr auffallend ist, dafs die Monilia candida, welche nach Ch. E. Hansen den Rohrzucker vergährt, kein Invertin bildet. Dagegen spaltet sowohl die frische Monilia wie der wässerige Auszug des getrockneten Pilzes die Maltose.

Melibiose wird von Unterhefen des Frohberger und Saazer Typus, aber nicht von den Oberhefen und dem Invertin gespalten.

C. J. Lintner und E. Kröber[2]) suchen die Ansicht von E. Fischer zu stützen, nach welcher die aus verschiedenen Pflanzen erhaltenen Maltasen auch unter einander verschieden sind. Zum Beweise führen sie an, dafs das Temperaturoptimum für die Wirkung der Hefenmaltase bei etwa 40° C. liegt, während Géduld als Temperaturoptimum für die aus Mais gewonnene Maltase (Glucase) 57 bis 60° C. angiebt.

Aus ihren weiteren Versuchen ergiebt sich, dafs die Hydrolyse der Maltose bei gleichen Enzymmengen und gleicher Dauer bis zur Temperatur von 35° C. direct proportional der Temperatur vor sich geht. Die Hydrolyse ist aber nicht proportional der einwirkenden Enzymmenge, vielmehr erleidet sie mit Zunahme der Fermentmenge eine relative Verzögerung.

Chloroform hemmt die Maltasewirkung. Die Hefemaltase wirkt nicht auf Achroodextrin.

Emulsin zerlegt nach Emil Fischer[3]) nicht nur die Derivate des Traubenzuckers, sondern auch das β-Methylgalactosid. Seine Wirkung ist also eine umfangreichere als die der Maltase und Lactase, welche nur die Derivate je einer Aldose spalten. Es vermochte aber in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 984, 3034, 1895. — [2]) Ibid. 28, 1050, 1895. — [3]) Ibid. 28, 1429, 1895.

nicht die Methylderivate der Glucoheptose, Rhamnose, Arabinose und Xylose zu zersetzen.

Derselbe Einflufs der Configuration auf die Enzymwirkung wie bei den Aldosiden findet sich auch bei den Ketosiden. Im Gegensatze zum Methylsorbosid, welches sowohl gegen Hefeninfus wie gegen Emulsin beständig ist, wird das entsprechende Derivat der Fructose durch Hefenauszug in reichlicher Menge gespalten.

Auf der anderen Seite findet der Einflufs der Configuration seine Beschränkung durch die Structur. Denn das Glycoseäthylmercaptal und das „Glucosemethylacetal", welche durch verdünnte Säuren ähnlich den Glucosiden hydrolysirt werden, sind gegen Emulsin und Hefenauszug ganz beständig.

Em. Bourquelot und H. Hérissey [1]) extrahirten aus Aspergillus niger ein Emulsin, das sich von dem der bitteren Mandeln dadurch unterschied, dafs es Populin und Phloridzin, wenn auch nur sehr langsam, zersetzte und nicht auf Milchzucker wirkte. Aehnliche Eigenschaften hatte der Saft von Polyporus sulfureus Fr. Er spaltete alle Glycoside und wirkte ebenfalls nicht auf Milchzucker.

G. Bertrand und A. Mallèvre [2]) stellten aus wachsender Luzerne und Klee die Pectase dar, ein von Frémy entdecktes, in den Pflanzen sehr verbreitetes Ferment, welches die gallertigen Pectinstoffe verflüssigt.

Ein dem bisher nur in niederen Pilzen gefundenen, Milchzucker spaltenden Fermente (Lactase) sehr ähnliches, vielleicht mit ihm identisches Enzym wiesen F. Röhmann und J. Lappe [3]) in der Dünndarmschleimhaut von Kälbern und jungen Hunden nach.

A. Dastre [4]) untersuchte das Verhalten verschiedener Enzyme zu Alkohol. Alle Verdauungsfermente und die Blutfermente sind getrocknet vollkommen unlöslich in 95 Proc. Alkohol. Das Trypsin ist sehr erheblich löslich in 10- bis 25 proc. Alkohol, dann nimmt die Löslichkeit ab, ist aber noch bei 50 bis 55 Proc. nachweisbar. Das amylolytische Ferment des Pankreas ist noch leichter löslich; es wirkt selbst bei Gegenwart von 65 proc. Alkohol; die Blutfermente lösen sich in nicht mehr als 4- bis 5 proc. Alkohol.

Im Anschlufs an seine Untersuchungen über die zuckerzerstörende Kraft des Blutes [5]) beschäftigte sich W. Spitzer eingehend mit gewissen oxydativen Wirkungen thierischer Gewebe. F. Röhmann und W. Spitzer theilen eine Reihe von Versuchen

---

[1]) Compt. rend. 121, 693, 1895. — [2]) Ibid. 726, 1895. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2506, 1895. — [4]) Compt. rend. 121, 899, 1895 (II). — [5]) Vergl. d. Jahrb. 4, 286, 1894.

mit, welche einen Einblick in die Art dieser Wirkung gestatten: Farbstoffsynthesen — die Bildung von Indaminen und Indophenolen u. a. m. —, welche unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs nur langsam verlaufen, werden bei Anwesenheit von Extracten frischer Gewebe, z. B. der blutfreien Leber, erheblich beschleunigt. Die Gewebe wirken als Sauerstofferreger. Nach F. Röhmann und W. Spitzer[1]) handelt es sich bei diesen und ähnlichen Oxydationen, z. B. der Bildung von Anilinschwarz aus Anilin und chlorsaurem Kalium unter Vermittelung von Vanadiumsalzen, um Reactionen, die, abgesehen von den Massenverhältnissen, abhängig sind von der relativen Affinität des Sauerstoffs zum Sauerstofferreger (gewissen Zellbestandtheilen, Vanadium) und Sauerstoffnehmer (Farbstoffcomponenten, Anilin), sowie der Bindung des Sauerstoffs im Sauerstoffspender (molekularer Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, chlorsaures Kalium u. a.).

Auf der Wirkung solcher Sauerstofferreger beruht die von Schönbein eingehend studirte Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds, sowie die Bläuung der Guajaktinctur, durch die verschiedensten Pflanzentheile und Pflanzenproducte. Auch die Beobachtungen von G. Bertrand[2]) über die Laccase, dem oxydationsvermittelnden „Ferment“ des Milchsaftes vom Gummibaum, gehören hierher.

Im Gegensatz zu W. Spitzer und einer Anzahl anderer Forscher gelang es O. Nasse[3]) nicht, sich von der zuckerzerstörenden Wirkung des Blutes und der Gewebe zu überzeugen. Er stellt der Hypothese der Sauerstoffübertragung eine andere Hypothese gegenüber, welche die „secundären Oxydationen“ erklären soll. Die Oxydationen, welche nicht schon durch molekularen Sauerstoff bewirkt werden, fänden statt auf Kosten von Wasser. „Hydroxyl tritt an die Stelle von Wasserstoff, und zwei Wasserstoffatome werden frei. Indem nun weiter diese beiden frei gewordenen Wasserstoffatome, wenn Sauerstoff zugegen ist, dessen Moleküle spalten (Hoppe-Seyler), können also auch bei der Hydroxylirung Sauerstoffatome zur Wirkung kommen.“

Neben den unter directer Mitwirkung des Sauerstoffs erfolgenden Oxydationen verlaufen im Organismus vermuthlich auch intramolekulare Oxydationen, etwa in ähnlicher Weise, wie die von C. Engler und K. Dorant[4]) beobachtete Indigobildung aus Benzyliden-o-Nitroacetophenon unter Mitwirkung von Sonnenlicht[5]).

Neben der Laccase, also oxydirenden Substanzen, findet J. de Rey Pailhade[6]) in keimenden Pflanzen das von ihm so

---

[1]) Arch. f. d. ges. Physiol. 60, 303, 1895; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 567, 1895. — [2]) Compt. rend. 120, 266; 121, 166, 1895. — [3]) C. f. Physiol. 9, 556, 1895. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2497, 1895. — [5]) Vergl. Cap. Theer u. Farbenchemie. — [6]) Compt. rend. 121, 1162, 1895.

genannte Philothion, d. h. Substanzen, welche stark reducirend wirken, z. B. fein gepulverten Schwefel, in Schwefelwasserstoff überführen. Das Philothion wird bei Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff durch die Laccase oxydirt.

Solche oxydirenden und reducirenden Substanzen sind vermuthlich Bestandtheile aller Zellen. Daneben hat uns in den letzten Jahren die Physiologie und Pathologie auf Substanzen hingewiesen, die, Producte bestimmter Organe, im thierischen Organismus ganz specifische Wirkungen ausüben. Ich will nicht die Frage erörtern, ob das Pankreas einen Stoff bildet, der in der einen oder anderen Weise die Zersetzung des Traubenzuckers im Organismus vermittelt, oder ob in den Hoden ein für die Energie der Lebensvorgänge wichtiges Spermin producirt wird. Ich möchte hier nur erwähnen, dafs nach den Untersuchungen von E. A. Schäfer und seinen Schülern[1]) im Mark der Nebennieren eine Substanz gebildet wird, die in den minimalsten Mengen den Tonus des Muskelgewebes und des Herzens, sowie der Gefäfswände steigert. Im Vordergrunde des Interesses steht aber zur Zeit die Schilddrüse. Fortfall der Schilddrüse bewirkt allgemeinen Kräfteverfall, schliefslich Tod des Individuums. Die verschiedenen Erkrankungen der Schilddrüse, die unter dem Bilde des Kropfes auftreten, erzeugen verschiedenartige Störungen des Stoffwechsels und der Functionen des Centralnervensystems. Experimentelle Untersuchungen, sowie die Beobachtungen am Krankenbette zeigten, dafs in Fällen, wo die Krankheitserscheinungen auf einer mangelnden Function der Schilddrüse beruhten, dieselben beseitigt werden konnten durch Einführung, am einfachsten durch Fütterung der Schilddrüsen gesunder Thiere. Dies deutete darauf hin, dafs in der Schilddrüse eine eigenartige Substanz von besonderer Wirksamkeit enthalten sein mufste. Der Versuch, dieselbe zu isoliren, wurde von verschiedener Seite gemacht. Sigmund Fränkel[2]) stellte eine krystallinische Base von der empirischen Formel $C_6H_{11}N_3O_5$ aus dem Alkoholextracte von Schilddrüsen dar, die er als Thyreoantitoxin bezeichnet. Durch Versuche an sich selbst (Gewichtsabnahme nach Genufs der entsprechenden Extracte), sowie an jungen Katzen, denen die Thyreoidea exstirpirt war, glaubt er sich von der Wirksamkeit der Substanz überzeugt zu haben. Auch E. Drechsel[3]) erhielt wirksame Substanzen, die aus dem Wasserextract der Schilddrüse durch Phosphorwolframsäure gefällt wurden. Von besonderer Wichtigkeit sind aber die Untersuchungen von E. Baumann[4]). Durch Vorversuche, welche derselbe unter Mit-

[1]) The Journ. of physiol. 18, 230, 1895. — [2]) Wien. med. Blätter, Nr. 48, 1895. — [3]) C. f. Physiol. 9, 705, 1896. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 319, 1895.

wirkung von Roos ausgeführt hatte, war festgestellt worden, dafs die Schilddrüse tagelang mit 10 procentiger Schwefelsäure gekocht werden kann, ohne ihre Wirksamkeit zu verlieren. Baumann fand nun weiter, dafs sich der wirksame Bestandtheil aus der mit 10procentiger Schwefelsäure gekochten Flüssigkeit beim Abkühlen in Form eines feinflockigen Niederschlages abscheidet, der in kaltem Wasser und in Säuren fast unlöslich ist und sich durch Filtration von den gelösten Producten trennen läfst. Dem noch feuchten Niederschlage wird durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist die wirksame Substanz entzogen. Aus dem Rückstande der alkoholischen Lösung werden durch geeignete Behandlung mit Petroleumäther noch anhaftende Fette und Fettsäuren entfernt. Die hierbei ungelöst gebliebene Substanz wird in 1procentiger Natronlauge gelöst und aus der filtrirten braunen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden, wobei sie in graubraunen Flocken ausfällt. Ihre Menge beträgt 0,2 bis 0,5 Proc. der frischen Drüse. Sie erwies sich nach Versuchen von Roos ebenso wirksam, als die entsprechende Menge der frischen Schilddrüse. Als nun Baumann diese Substanz mit Aetznatron und Salpeter schmolz, machte er die äufserst merkwürdige Entdeckung, dafs dieser wirksame Bestandtheil der Schilddrüse Jod enthält. Die Menge desselben beträgt mindestens 9,30 Proc. Diese aus der Schilddrüse dargestellte Substanz erhielt die Bezeichnung Thyrojodin.

Mit diesen Stoffen, welche von Drüsen bei ihrer „inneren Secretion“ erzeugt werden, haben eine gewisse Aehnlichkeit manche Toxine und Antitoxine, welche in den Leibern bestimmter Bacterien entstehen und von diesen zum Theil in ihre Umgebung abgesondert werden. Auch sie üben in kleinen Mengen Allgemeinwirkungen auf den Organismus. Wie räthselhaft aber die chemischen Processe, die von diesen Substanzen ausgeübt werden, sind, dafür nur ein Beispiel. Nach der schönen Entdeckung von R. Pfeiffer werden Cholerabacterien in kurzer Zeit in der Bauchhöhle von Meerschweinchen aufgelöst, wenn sie gleichzeitig mit dem Blutserum von immunisirten Thieren eingespritzt werden. Aufserhalb des Organismus ist dasselbe Serum auf die Cholerabacterien ohne wesentliche Wirkung. Die in dem Serum enthaltene specifische Substanz erhält also erst in der Wechselwirkung mit den thierischen Zellen die Eigenschaft, auf die Bacterien einzuwirken.

Hier harrt eine für alle Zeit unerschöpfliche Fülle von Fragen ihrer Lösung durch die Chemie der Zukunft.

Schliefslich sei noch eine Arbeit von George H. F. Nuttall und H. Thierfelder erwähnt, welche eine Entscheidung der von Pasteur aufgeworfenen Frage bringt, ob sich Thiere bei Ausschlufs von Mikroorganismen entwickeln. Es gelang, durch den Kaiser-

schnitt geborene, also bacterienfreie Meerschweinchen in einem sterilen Raume unter Zuführung steriler Luft mit steriler Milch aufzuziehen. Der Darminhalt des Thierchens erwies sich am Ende der achttägigen Versuchsreihe bacterienfrei. Die chemischen Processe, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen von den Bacterien im Darmcanal ausgeübt werden, sind also für das Leben der Meerschweinchen, also auch der anderen Thiere und der Menschen nicht erforderlich, wenigstens so lange die Nahrung eine rein animalische ist.

Pharmaceutische Chemie.

Von

H. Beckurts.

Im Monat December des Jahres 1894 ist Friedrich August Flückiger aus dem Leben geschieden. Ein Lebensbild dieses hervorragenden, um die wissenschaftliche und praktische Pharmacie und die Pharmakognosie, sowie um die Geschichte dieser Wissenschaften hochverdienten Forschers hat Eduard Schaer [1]) veröffentlicht.

Der mit dem 1. Januar 1895 in Kraft getretene Nachtrag zum Arzneibuch für das Deutsche Reich war Gegenstand eingehender Besprechungen in den Fachzeitschriften [2]). — Ferner ist erschienen die Pharmacopoea Norvegica editio tertia 1895 [3]), sowie die französische Pharmokopöe in einem neuen Abzuge mit einem Supplement; eine Besprechung des letztgenannten Arzneibuches gab Br. Hirsch [3]). — Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches veröffentlichte die Ergebnisse ihrer im laufenden Berichtsjahre ausgeführten Arbeiten [4]).

In einer Abhandlung von Skubich [5]) über Dichteänderungen der Flüssigkeiten werden die zahlreichen Berührungspunkte dieses Themas mit der pharmaceutischen Praxis dargelegt. — Eine Abhandlung von Fr. Eschbaum [6]) über das Tropfengewicht flüssiger Arzneimittel verdient volle Beachtung der pharmaceutischen und medicinischen Kreise.

Von den im Berichtsjahre dargestellten chemischen Arzneimitteln sind die folgenden erwähnenswerth:

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1895, 321. — [2]) Siehe u. a. Pharm. Centralh. 1895, 117, 133, 147: Apoth.-Ztg. 1895, 67, 73, 91, 109. — [3]) Besprechungen u. a. in Pharm. Centralh. 1895, 237, 251; Apoth.-Ztg. 1895, 283, 291. — [4]) Apoth.-Ztg. 1895, 545, 555. — [5]) Apoth.-Ztg. 1895, 439, 505, 578. — [6]) Deutsche Med. Wochenschr. 1895, 363.

Nach Versuchen von Bordas[1]) soll das Calciumpermanganat in der antiseptischen Wirkung dem Kaliumpermanganat weit überlegen sein und weder ätzend noch giftig wirken. — Wismuthphosphat ist nach Mittheilungen von Gehe u. Co.[2]) mit gutem Erfolge gegen acuten Magen- und Darmkatarrh als kräftiges Desinfectionsmittel des Darmcanals verwendet worden.

In dem von Eichengrün[3]) dargestellten und von L. Marquart in Beuel a. Rh. in den Handel gebrachten geruchlosen Jodoformin dürfte ein Ersatz des Jodoforms gefunden worden sein. Nach Konteschweller ist Jodoformin eine molekulare Verbindung von Hexamethylentetramin (Urotropin, s. w. u.) und Jodoform. Ueber die Zusammensetzung eines anderen geruchlosen Jodoformderivates, des Jodoformals, ist noch nichts bekannt geworden. — Ein neuer von A. Classen und W. Löb[4]) dargestellter Jodoformersatz, Nosophen (Tetrajodphenolpthaleïn), scheint sich dauernd in der Therapie zu erhalten; die antiseptische Wirkung beruht übrigens nicht auf Jodabspaltung, sondern kommt dem Molekül als solchem zu. Das Nosophen wird durch Einwirkung von Jod auf Phenolphthaleïnlösungen erhalten, schmilzt bei 255°, enthält etwa 60 Procent Jod, wirkt örtlich nicht reizend und ist ungiftig. — Eudoxin ist ein Wismuthsalz des Nosophens[5]). — Von Ad. Claus[6]) dargestellte Jodderivate des Diphenylamins sind als Ersatzmittel des Jodoforms in Aussicht genommen. Desgleichen das unter dem Namen Traumatol[7]) in den Handel gebrachte Jodkresol.

Urotropin (Hexamethylentetramin) wurde von Nicolaier[8]) als Diureticum und harnlösendes Mittel empfohlen. — Die Anilinfabrik A. Wülfing[9]) glaubt in dem Methylenacetessigester ein Mittel für therapeutische Zwecke gefunden zu haben.

Das Enterol ist ein Gemisch der drei isomeren chemisch reinen Kresole und von Fofs[10]) in dem physiologischen Mischungsverhältnifs der Körperkresole dargestellt worden; es ist ein übelriechender, ätzender Stoff und wird als Darmantisepticum empfohlen. — Guajakoläthylenäther, von E. Merck[11]) dargestellt, soll ein besonders prompt wirkendes Guajakolpräparat sein.

Neue Aluminiumdoppelsalze, Aluminium-Kaliumsalicylat und Aluminium-Ammoniumsalicylat, hat J. Athenstädt[12]) für den therapeutischen Gebrauch dargestellt. — Bei Verwendung von Strontiumsalicylat an Stelle von Natriumsalicylat sollen

---

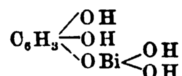
[1]) Séance de l'Académie de Médecine, Paris 1895, 25. Juni. — [2]) Handelsber. 1895 Oct. — [3]) Pharm. Centralh. 1895, 651, 669. — [4]) Therap. Monatsh. 1895, 197. — [5]) Pharm. Centralh. 1895, 473. — [6]) D. R.-P. 81928. — [7]) Pharm. Centralh. 1895, 510. — [8]) Deutsche Med. Wochenschr. 1895, 541. — [9]) D. R.-P. 80216. — [10]) Pharm. Centralh. 1895, 711. — [11]) D. R.-P. 83148. — [12]) D. R.-P. 78903 und 81819.

nach Eshner[1]) die unangenehmen Nebenwirkungen der Salicylsäure viel weniger bemerkbar sein. — Ein aus milchsaurem und salicylsaurem Natrium bestehendes, nicht hygroskopisches Doppelsalz hat K. F. Töllner[2]) in die Therapie eingeführt.

Zahlreiche Derivate des p-Phenetidins sind als Concurrenzpräparate des Phenacetins dargestellt worden, u. a. das Citrophen[3]) der Farbwerke zu Höchst und das Apolysin[4]) von Fr. v. Heyden Nachf.; beide sind Condensationsproducte der Citronensäure mit p-Phenetidin. Das Citrophen schmilzt bei 181°, das Apolysin bei 70°; Citrophen löst sich in 40 Thln., Apolysin in 50 Thln. kalten Wassers, Citrophen in 50 Thln., Apolysin in 25 Thln. siedenden Wassers, beide Präparate sind also in dieser Richtung dem Phenacetin weit überlegen. Hinsichtlich des Phenacetins ergab das neue Gesetz über den Wortschutz eine eigenartige Thatsache, insofern, als dieser Name von einem Fabrikanten geschützt wurde, obwohl dieses in das Arzneibuch aufgenommene Präparat seit Jahren von verschiedenen Fabriken dargestellt wird, die nun auch die Löschung dieses Wortschutzes mit Erfolg beantragt haben.

Das von Viguolo[5]) dargestellte Hypnoacetin (Acetophenonacetylparamidophenoläther) bildet bei 160° unter Zersetzung schmelzende Blättchen und äufsert hypnotische und antithermische Wirkungen, verbindet also die Eigenschaften des Hypnons mit denen des Amidophenols. — Von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[6]) dargestellte Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther sollen antipyretisch und antineuralgisch wirken. — Die Darstellung eines Tribromphenolwismuths, welches als Darmdesinficiens Verwendung finden soll, hat Dr. F. von Heyden Nachfolger[7]) sich patentiren lassen.

Das unter dem Namen Helcosol von Negrescu[8]) in den Handel gebrachte Wismuthpyrogallat besitzt abweichend von den Angaben Merck's die Formel



mit einem Gehalt von 56,67 Proc. Wismuth. — Ein neues Antisepticum ist das von der Firma Hoffmann, Traub u. Co.[9]) dargestellte Wismuthoxyjodidgallat (Airol).

Das Ferropyrin von Knoll u. Co.[10]) bezw. das Ferripyrin der Farbwerke in Höchst[10]) ist die Eisenchloriddoppelver-

---

[1]) Pharm. Ztg. 1895, 604. — [2]) D. R.-P. 84378. — [3]) Apoth.-Ztg. 1895, 449. — [4]) Ibid. 1895, 523. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, Ref. 620. — [6]) D. R.-P. 79857. — [7]) D. R.-P. 78889. — [8]) Pharm. Post 1895, 14. — [9]) D. R.-P. 80399; Pharm. Centralh. 1895, 45. — [10]) Pharm. Centralh. 1895, Nr. 5.

bindung des Antipyrins und wird als blutstillendes Mittel empfohlen; es soll nicht wie Eisenchlorid ätzend wirken. — Das als Antipyreticum empfohlene Acetamidoantipyrin dürfte dem Antipyrin gegenüber keine Vorzüge besitzen [1]). Antipyrinhaltige Arzneimittel sind auch Cocapyrin und Antipyrinsalol [2]). Die von A. Edinger [3]) dargestellten Alkylrhodanate des Chinolins, Pyridins und Isochinolins sollen nach A. Müller [4]) hervorragende antiseptische Wirkung besitzen und dabei ungiftig sein. Weiterhin haben sich Ad. Claus [5]), welcher bekanntlich das Loretin in den Arzneischatz eingeführt hat, sowie die Farbwerke in Höchst [6]) und die Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. [7]) die Darstellung einer Reihe von Chinolinderivaten patentrechtlich schützen lassen und ihre Einführung in die Therapie in Aussicht genommen.

Dem von E. Merck [8]) dargestellten Lactyltropeïn kommt eine erregende Wirkung auf die Herzthätigkeit und die Athmung zu.

Unter dem Namen Argonin beschreibt A. Liebrecht [9]) eine neue Verbindung des Silbers mit Caseïn und Alkali. Das Silber ist im Argonin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar, durch Säuren wird es in seine Bestandtheile gespalten; es besitzt bacterientödtende Eigenschaften, aber im Gegensatz zum Silbernitrat keine Aetzwirkung. — Jodverbindungen der Eiweifsstoffe, nach einem Liebrecht und Röhmann [10]) ertheilten Patent erhalten, sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Zu erwähnen sind noch an neueren Arzneimitteln: das von Hinsberg und Blum [11]) dargestellte Amygdophenin (Paramidophenol), das Radlauer'sche Bismutol [12]) (Wismuth-Natrium-phosphat-salicylat), das Gallicin (Methyläther der Gallussäure), welches nach C. Mellinger [13]) vor dem Pyrogallol durch Ungiftigkeit ausgezeichnet ist, das von Balland und Dubois [14]) aus Tannin und Kreosot hergestellte Kreosal, das von G. Tarozzi [15]) als Antisepticum, Desinficiens und Adstringens empfohlene Calciumsulfophenolat, das von W. Kollo [16]) dargestellte Salithymol (Salicylsäurethymolester).

Auf dem Gebiete der Organotherapie nimmt die Einführung der bei Myxödem und Entfettungscuren verwendeten Schilddrüsenpräparate den ersten Platz ein. Auf die zahlreichen Mittheilungen der Fachzeitschriften über Darstellung,

---

[1]) Pharm. Centralh. 1895, 510. — [2]) Pharm. Ztg. 1895, 669. — [3]) D. R.-P. 78880. — [4]) Apoth.-Ztg. 1895, 450. — [5]) D. R.-P. 78880. — [6]) D. R.-P. 78871, 79173 und 79385. — [7]) D. R.-P. 80978. — [8]) D. R.-P. 79870. — [9]) Therap. Monatsh. 1895, 306. — [10]) Pharm. Centralh. 1895, 357. — [11]) Wien. med. Presse 1895, 1796. — [12]) Apoth.-Ztg. 1895, 362. — [13]) Pharm. Centralh. 1895, 236. — [14]) L'Union pharm., Pharm. Centralh. 1895, 280. — [15]) Boll. chim. farm. 1895, 69. — [16]) Pharm. Post 1895, 77.

Bestandtheile und Wirkung dieser Präparate kann an dieser Stelle nur verwiesen werden; doch möge erwähnt werden, dafs C. Schaerges[1]) neben einem Gehalt an Nucleïnen das beträchtliche Vorkommen von Lecithin feststellte, und dafs als wirksame Bestandtheile von Fränkel[2]) das Thyreoantitoxin, von Baumann[3]) das stark jodhaltige Thyrojodin und von Notkin[4]) das Thyreoproteïd dargestellt wurden[5]). (Die Farbenfabriken Bayer in Elberfeld haben die technische Darstellung des Thyrojodins übernommen; vergl. S. 245.) A. Poehl[6]) hebt hervor, dafs das Spermin nicht, wie man früher glaubte, ausschliefslich ein Bestandtheil der männlichen Reproductionsorgane ist, sondern dafs es sich in allen Organen des männlichen und weiblichen Organismus findet und auch als normaler Bestandtheil des Blutes anzusehen ist.

Andere von Knoll u. Co.[7]) dargestellte organotherapeutische Präparate sind Prostaden (Extract der Prostatadrüse) und Medulladen (Extract des Knochenmarkes).

Neue Vertreter der Serumtherapie sind das von Klemperer und Levy[8]) dargestellte Typhusheilserum, das Tuberculoseheilserum von Marigliano[9]), das Krebsserum (Anticancrin, Erysipelserum) von Emmerich und Scholl[10]), das Cholera-antitoxin von Ransom[11]), das Antistreptococcin von Marmorek[12]) (ein Antitoxin gegen Rothlauf) und das Avenin, ein Antitoxin gegen Schlangengift[13]).

Ein von J. Altschul[14]) übersichtlich zusammengestelltes Verzeichnifs der Handelsnamen der in der Pharmacie und in den technischen Gewerben angewendeten chemischen Körper u. s. w. giebt Auskunft über Zusammensetzung und Bezeichnung der neueren Arzneimittel. Den gleichen Zweck verfolgt ein Verzeichnifs, welches Gehe u. Co. ihrem im April 1895 ausgegebenen Handelsberichte beigelegt haben.

Die Isolirung und der Nachweis der neueren Arzneimittel in complicirten Verbindungen, wie Speisebrei, Körpertheilen, Blut u. s. w., hat G. Dragendorff[15]) zum Gegenstand zahlreicher Versuche gemacht.

Eine kurze Aufzählung der folgenden bemerkenswerthen Arbeiten über Prüfung, Nachweis und Werthbestimmung von Arzneimitteln dürfte auch für nicht pharmaceutische Kreise von Interesse sein.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1895, 313. — [2]) Wien. med. Bl. 1895. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1896, 1. — [4]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 357. — [5]) Vgl. auch Cap. Physiol. Chem. — [6]) Deutsch. med. Wochenschr. 1895, 475. — [7]) Pharm. Centralh. 1895, 659. — [8]) Berl. klin. Wochenschr. 1895, 601. — [9]) Pharm. Ztg. 1895, 547. — [10]) Deutsch. med. Wochenschr. 1895, 265. — [11]) Ibid.; s. auch Pharm. Ztg. 1895, 480. — [12]) Pharm. Ztg. Nr. 1895, 38. — [13]) Pharm. Ztg. 1895, 811. — [14]) Pharm. Centralh. 1895, 737; s. auch ibid. 1893, 718, 730; 1892, 654, 727. — [15]) Arch. d. Pharm. 1895, 612.

Eschbaum[1]) will an das destillirte Wasser, wenigstens für wissenschaftliche Zwecke, strengere Anforderungen gestellt wissen, als das Deutsche Arzneibuch sie verlangt. — Das schärfste Kriterium der Reinheit und Trockenheit des Wasserstoffsuperoxyds ist das specifische Gewicht. Nach Brühl[2]) hatte reinstes H_2O_2 die Dichte 1,4584; Spring[3]) fand das specifische Gewicht des reinen H_2O_2 (99,88 Proc.) zu 1,4996. — Eine einfache und, wie von verschiedenen Seiten bestätigt wurde, für pharmaceutische Zwecke besonders geeignete Methode zur mafsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure veröffentlichte C. Glücksmann[4]). Dieselbe beruht darauf, dafs man die Säure mit einer Lösung von absolut chemisch reinem und neutralem Ammonsulfat, darauf mit einer gemessenen, aber überschüssigen Menge Normalammoniak versetzt und die Menge des gebildeten Ammoniummagnesiumphosphats durch directe Titrirung des überschüssigen Ammoniaks bestimmt. — Ein von A. Carnot[5]) angegebenes Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Arsen soll den bereits bekannten Methoden an Genauigkeit überlegen sein. — Die Arsenprobe des Deutschen Arzneibuches mittelst Zinnchlorürlösung verwirft E. Geifsler[6]) als unsicher und von der Beschaffenheit des Reagens zu sehr abhängig. — Nach J. H. Moberger[7]) soll mit dem Bettendorf'schen Arsenreagens noch $^1/_{100}$ mg Arsen nachgewiesen werden können.

Von den verschiedenen, zum Nachweis und zur Bestimmung des Empyreumas im Salmiakgeist vorgeschlagenen Methoden erwies sich bei einer vergleichenden Prüfung[8]) diejenige von H. Ost sehr scharf. — Zum Nachweis von Jod in organischen Verbindungen läfst sich nach M. C. Schuyten[9]) das Kaliumdichromat verwerthen. — Versuche zur colorimetrischen Bestimmung von Jod hat Th. Garraud[10]) angestellt. — Zur Gehaltsbestimmung der Bromwasserstoffsäure lieferte van der Waal[11]) Beiträge. — Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des chlorsauren Kalks im Chlorkalk hat R. Fresenius[12]) ein Verfahren angegeben. — Ein neues Reagens auf Kupfer ist concentrirte Bromwasserstoffsäure[13]). — Die Empfindlichkeitsgrenzen der Kupferreactionen hat Schlagdenhauffen[14]) festgestellt.

---

[1]) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 193. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2847. — [3]) D. Chem. Centralbl. 1895, 1105. — [4]) Pharm. Post 1895, Nr. 13. — [5]) Compt. rend. 121, 20. — [6]) Pharm. Centralh. 1891, 591. — [7]) Nord. pharm. Tidsskr. 1895, 240. — [8]) Pharm. Ztg. 1895, 589. — [9]) Chem.-Ztg. 1895, 1143. — [10]) Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux durch Pharm. Ztg. 1895, 571. — [11]) Nederl. Tijdschr. voor Ph. durch Pharm. Ztg. 1895, 710. — [12]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, Nr. 17. — [13]) Pharm. Weekblad 1895, Nr. 2. — [14]) Monit. scient. 1895, 1751.

Die in den letzten Jahren viel erörterten Zersetzungen des Chloroforms lassen sich nach L. Allain[1]) durch Zusatz von reinem sublimirten Schwefel völlig verhindern. Skubich[2]) betont, dafs der Schwerpunkt der Chloroformfrage (Beschaffenheit und Wirkung) in der Apotheke liegt. Sorgfältige Prüfung, sachkundige Aufbewahrung und weitere fachmännische Behandlung bis zur Verwendung bieten weit mehr Garantien für befriedigenden Verlauf der Narkosen als die bei der fabrikmäfsigen Darstellung zunächst festgestellte „absolute Reinheit". — Zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure (neben Essigsäure) mittelst Chromsäure hat Fr. Freyer[3]) ein Verfahren angegeben. — Beiträge zum Nachweis des Formaldehyds lieferte Romijn[4]); Methoden zur Gehaltsbestimmung veröffentlichte M. Klar[5]). — Eine colorimetrische Methode der Werthbestimmung der Rohkresole und Kresolpräparate hat A. Schneider[6]) veröffentlicht.

Beiträge zur Werthbestimmung des Guajakols lieferten Hähle und Seifert[7]), sowie L. Wenghöffer[8]).

Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen von Parry und Sage[9]) über die Kennzeichen des Leberthrans. Danach ist die Jodzahl 153,5 bis 168,4 und beträgt der Gehalt an freien Fettsäuren 0,34 bis 0,6 Proc., das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren 287,6 bis 292,5.

Werthvolle Beiträge zur Prüfung ätherischer Oele lieferte Ed. Hirschsohn[10]). — Seitdem Bertram und Gildemeister nachgewiesen haben, dafs die im Palmarosaöl, in afrikanischem Geraniumöl, im Citronellöl, im türkischen und deutschen Rosenöl enthaltenen Geraniole identisch sind, hat sich der Nachweis einer Verfälschung des Rosenöls mit Geraniumöl noch schwieriger als bisher gestaltet; nach R. Jedermann's[11]) langjährigen Erfahrungen kann man die Verfälschung auf chemischem Wege nur sicher erkennen durch Vergleich mit einem unzweifelhaft reinen Product, welches aus derselben Rosenart, in derselben Gegend und unter denselben Witterungsverhältnissen destillirt ist. — Zur Beurtheilung der Echtheit und Güte des Santelholzöles empfiehlt Parry[12]) die Bestimmung des Santalolgehaltes, welches zu 83 bis 90 Proc. im Santelöl vorhanden ist.

Zur Werthbestimmung der Saccharine des Handels lieferte Fr. Seifert[13]) Beiträge. — Nach H. Schweitzer[14]) macht die

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 252. — [2]) Apoth.-Ztg. 1895, 620. — [3]) Chem.-Ztg. 1895, Nr. 51. — [4]) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895, Juni. — [5]) Pharm. Ztg. 1895, 438, 611. — [6]) Pharm. Centralh. 1895, 552. — [7]) Pharm. Ztg. 1895, 61. — [8]) Ibid. 1895, 121. — [9]) Pharm. Journ. Transact 1895, 119. — [10]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 65 u. f. — [11]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895. — [12]) Pharm. Journ. Tr. 1895, 1310. — [13]) Pharm. Centralh. 1895, Nr. 23. — [14]) Pharm. Ztg. 1895, 742.

Schmelzpunktsbestimmung die chemischen Prüfungsmethoden des Phenacetins auf einen Zusatz von Acetanilid überflüssig. — Eine von C. Schuyten[1]) angegebene Methode zur volumetrischen Bestimmung des Antipyrins gründet sich auf das Verhalten desselben, 1 At. Jod unter Bildung von Jodantipyrin zu binden.

Ueber die Beeinflussung der Thalleïochinreaction des Chinins durch Coffeïn und Antipyrin berichtete B. F. Kraft[2]), sowie Ducommon[3]). — Eine neue Methode der Chininprüfung hat M. Kubli[4]) ausführlich beschrieben.

Versuche, welche Kremel[5]) über den Nachweis von Aloë in Gemischen anstellte, haben zu der Erkenntnifs geführt, dafs nicht nur die Chrysaminreaction, sondern die meisten der früher angeführten Reactionen ihre Beweiskraft für den Nachweis der Aloë behalten, wenn die übrigen, diese Reactionen gleichfalls zeigenden und diese Reactionen störenden Körper entfernt werden, wozu Verfasser ein einfaches Verfahren angiebt.

Die Untersuchung seltener Opiumsorten hat E. Dieterich[6]) ausgeführt, auch weitere Beiträge zur Bestimmung des Morphins im Opium geliefert. Danach läfst sich das Morphin sicher unter Zugrundelegung des Helfenberger Verfahrens auch titrimetrisch bestimmen.

Cripps[7]) empfiehlt als beste Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der Ipecacuanha Erschöpfung der Droge durch Percolation oder Maceration, Extrahiren der Alkaloide erst durch Aether, dann durch Chloroform und Bestimmung derselben durch Wägung des Verdampfungsrückstandes. Cripps verlangt einen Gesammtalkaloidgehalt von 2 bis 2,5 Proc. und die brasilianische Sorte als alleinige officinelle Droge.

Für die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Strychnossamen, der Cocablätter und der Cinchonarinden hat C. C. Keller[8]) leicht ausführbare und dabei sehr exacte Methoden ausgearbeitet.

Musset[9]) empfiehlt, die Prüfung des Perubalsams durch Bestimmung des specifischen Gewichts, durch Berechnung des in Benzin löslichen Antheils und durch Bestimmung des specifischen Gewichts der Ester vorzunehmen.

Beiträge zur Prüfung des Tolubalsams und des Copaivabalsams lieferte Ed. Hirschsohn[10]).

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895, 1421. — [2]) Pharm. Post 1895, 409. — [3]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. und Pharm. 1895, 242. — [4]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 593 u. f. — [5]) Pharm. Centralh. 1895, 656. — [6]) Helfenb. Annal. 1894, 27 und 42. — [7]) Pharm. Journ. Transact. 1895, Nr. 1301. — [8]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 449 u. f. — [9]) Pharm. Centralh. 1895, 76. — [10]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 513.

Die Löslichkeit des Broms in Wasser hat L. Winkler[1]) von Neuem bestimmt; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 4,17, bei 30° C. 3,44 Thle.

Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Phosphors bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen hat P. Spica[2]) veröffentlicht.

Zum toxikologischen Nachweis von Königswasser beschrieb P. Mola[3]) ein Verfahren, welches den Nachweis der im Königswasser vorhandenen Reactionsproducte Chlor und salpetrige Säure bezweckt.

Die Darstellung von fast absolut chemisch reinem Eisen (99,75 Proc.) ist R. A. Hadfield[4]) gelungen.

Nach eingehenden, von Burcker[5]) angestellten Versuchen ist als Conservirungsmittel für Sublimatlösungen Salzsäure und, wo diese zu vermeiden ist, Weinsäure zu empfehlen. Vignon fand, dafs Chlorammonium die Fällung des Sublimats durch Eiweifs oder Ammoniak, nicht aber die durch Natriumcarbonat zu hindern vermag; Chlornatrium dagegen verhindert die Zersetzung mittelst Soda und Eiweifs, nicht aber diejenige durch Ammoniak. — Roberti[6]) ist der Ansicht, dafs die Zersetzung der Sublimatlösungen in erster Reihe auf die reducirende Wirkung der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe zurückzuführen ist. — Die Frage einer möglichst rationellen Desinfection mittelst Quecksilberchlorid erörterte G. Oppermann[7]); derselbe machte den beachtenswerthen Vorschlag, aus mit Sublimat desinficirten Flüssigkeiten u. s. w. das Sublimat mittelst Elektrolyse wieder zu gewinnen.

Reines Bromoform hat nach G. Vulpius[8]) bei 15° das spec. Gew. 2,904; haltbarer als dieses ist mit 1 Proc. Alkohol versetztes Bromoform vom spec. Gew. 2,885; dasselbe erstarrt bei 7° und siedet bei 148°.

Die auch pharmaceutische Kreise interessirende Erscheinung der Verflüssigung des Chloralhydrats mit Phenol und mit Stearoptenen, sowie der letzteren unter sich hat Ed. Schaer[9]) zum Gegenstand von Versuchen gemacht.

Eine neue Reaction auf Citronensäure hat L. Stahre[10]) aufgefunden; dieselbe beruht darauf, dafs letztere zu Aceton oxydirt werden kann, welches mit Brom gebromte Acetone liefert, die durch Alkali unter Entwickelung von Bromoform zersetzt werden.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften einiger neuerer organischer Wismuthsalze wurde berichtet[11]). Ueber die

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895, 880. — [2]) Bull. Chim. Farm. 1895, 2. — [3]) Ibid. 1895, 513. — [4]) Chem.-Ztg. 1895, 1628. — [5]) Pharm. Ztg. 1895, 234, 571. — [6]) Bull. Chim. Farm. 1895, 16. — [7]) Apoth.-Ztg. 1895, 36. — [8]) Pharm. Centralh. 1895, 705. — [9]) Arch. d. Pharm. 1895, 5. — [10]) Nord. pharm. Tijdschr. 1895, 141. — [11]) Les nouveaux remèdes 1895, Not.

Wirkung dieser Salze fällte F. Phabuis[1]) ein ungünstiges Urtheil; derselbe möchte sie aus dem Arzneischatz verbannt wissen wegen ihrer ungleichmäfsigen Zusammensetzung und der daraus folgenden unzuverlässigen Wirkung. Diesem doch wohl nur vereinzelt dastehenden Urtheil braucht nur die Thatsache entgegengehalten zu werden, dafs das Wismuthsalicylat Aufnahme in den Nachtrag zum Deutschen Arzneibuche gefunden hat.

Identitätsreactionen des α- und β-Naphthols hat O. Wolff[2]) beschrieben.

Der zwischen der Firma Benno Jaffé und Darmstädter und der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei geführte „Wollfettkrieg“ ist durch Vergleich beigelegt worden; das Adeps Lanae der letztgenannten Firma ist als dem Lanolin durchaus ebenbürtig anzusehen. — Zur Wollfettanalyse lieferte J. Lifschütz[3]) einen Beitrag. — In einer Abhandlung über Additionsproducte der Fettkörper mit Schwefel erbringt J. Altschul[4]) den Beweis von der Fähigkeit des Schwefels, mit ungesättigten Fettsäuren und deren Estern Additionsproducte zu liefern. Die durch Erhitzen von ungesättigten Oelen mit Schwefel erhaltenen Producte (also auch die Schwefelbalsame) sind nicht einfache Lösungen, sondern chemische Verbindungen des Schwefels mit dem Fettkörper; die so erhaltenen geschwefelten Fette liefern bei der Verseifung auf kaltem Wege die sog. Thiosapolsalze. — Juillard[5]) ist die synthetische Darstellung des Ricinusöls aus Ricinusölsäure gelungen. — Das Crotonöl verdankt, wie W. R. Dunstan und L. E. Boole[6]) mittheilen, seine blasenziehenden Eigenschaften der Gegenwart einer Crotonharz genannten Substanz.

Schimmel u. Co.[7]) haben in ihren Berichten wiederum eine Fülle interessanter und wichtiger Mittheilungen über Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung und Prüfung der ätherischen Oele gebracht, auch eine grofse Anzahl neu dargestellter Oele beschrieben. Auf den Inhalt dieser Berichte ausführlicher einzugehen, gestattet der zur Verfügung stehende Raum nicht. Hervorzuheben ist die von Schimmel u. Co. neu eingeführte Art der Gewinnung der ätherischen Oele, welche darin besteht, dafs an Stelle der getrockneten Vegetabilien solche möglichst in frischem Zustande zur Destillation gelangen. — Auch O. Wallach[8]) hat die Kenntnifs der Zusammensetzung der Terpene und ätherischen Oele wesentlich gefördert, namentlich durch Untersuchungen und Mittheilungen über Fenchon und Phellandren.

---

[1]) Monit. scient. 1895, 16. — [2]) Pharm. Ztg. 1895, 44. — [3]) Pharm. Ztg. 1895, 643. — [4]) Pharm. Centralh. 1895, 605. — [5]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 221. — [6]) Pharm. Journ. Transact. 1895, 5. — [7]) Berichte 1895, April u. October. — [8]) Liebig's Ann. d. Chem. 1895, 324, 371.

Das Bayöl enthält nach einer Analyse von B. Power und C. Kleber[1]) Eugenol, Myrcen, Chavicol, Methyleugenol, Methylchavicol, Phellandren und Citral. — Das ätherische Oel der süfsen Limette, Citrus Limetta Risso, setzt sich nach E. Gildemeister[2]) aus Rechts-Limonen, Links-Linalool und Links-Linalylacetat zusammen; es gleicht in seiner Zusammensetzung dem Bergamottöl, welches aufserdem noch Dipenten enthält. — Das Smyrnaer Origanumöl besteht zum gröfsten Theil aus Links-Linalool. — Das Linaloeöl besteht nach Barbier und Bouveault[3]) aus Licareol (90 Proc.), aus einem Sesquiterpen (3 Proc.) und aus Licarhodol (2 Proc.). — Schimmel u. Co.[4]) ist die Feststellung der chemischen Natur des charakteristischen Bestandtheiles des Neroliöls und dessen Synthese geglückt. — Eine neue Studie über die ätherischen Oele von Gaultheria procumbens und von Betula lenta haben Power und Kleber[5]) veröffentlicht.

Die synthetische Darstellung des Camphers dürfte nach dem Ausfall der von Tiemann, Semmler und R. Schmidt[6]) ausgeführten Untersuchungen baldigst zu erwarten sein.

Zur Charakteristik und Ermittelung einiger Alkaloide und Glykoside hat Formanek[7]) eine Reihe von Reactionen angegeben, welche darauf beruhen, dafs man ein kleines Quantum der Substanz mit etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade im Porcellanschälchen langsam verdampft und den erkalteten Rückstand mit gasförmigem oder wässerigem Ammoniak, alkoholischer Kalilauge, Schwefelwasserstoff oder auch mit Cyankalium behandelt. Zur Reinisolirung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glykosidartigen Körpern in forensen Fällen mit besonderer Rücksicht auf den Nachweis derselben in verwesenden Kadavern lieferte K. Kippenberger[8]) werthvolle Beiträge. — Ueber die acidimetrische Bestimmung der Alkaloide und den Werth verschiedener Indicatoren berichtete L. F. Kebler[9]); Beiträge zur Kenntnifs der Angostura-Alkaloide, zunächst des Cusparins, lieferte H. Beckurts[10]).

Bei eingehenden Untersuchungen der Berberisalkaloide fand H. Pommerehne[11]) das Oxyacanthin der Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ (Hesse $C_{18}H_{19}NO_3$) entsprechend zusammengesetzt; Berbamin besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_3$; Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, liefert ein saures und ein neutrales Sulfat und unter geeigneten Bedingungen ein Bicarbonat, $C_{20}H_{17}NO_4HCO_3 + 2\,H_2O$.

---

[1]) Pharm. Rundsch. 1895, 61. — [2]) Arch. d. Pharm. 1895, 174. — [3]) Compt. rend. 121, 168. — [4]) Berichte 1895, April. — [5]) Pharm. Rundschau 1895, 228. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895. — [7]) Pharm. Post 1895, 179. — [8]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 294. — [9]) Amer. Journ. of Pharm.; Pharm. Ztg. 1895, 766. — [10]) Arch. d. Pharm. 1895, 410. — [11]) Ibid. 1895, 161.

Nach einem neuen, von Umney [1]) angegebenen Verfahren zur Bestimmung des Aconitins wird letzteres durch Erhitzen mit alkoholischem Aetzkali gespalten; die hierbei außer Aconin entstehenden Säuren, Essigsäure und Benzoësäure, werden bestimmt, und aus ihrer Menge wird der Gehalt an krystallisirtem Aconitin berechnet. — Die Zusammensetzung des Aconitins entspricht nach Dunstan und Carr [2]) der Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$; Benzaconin hat die Zusammensetzung $C_{31}H_{43}NO_{11}$.

Die Frage der Constitution der Chinaalkaloide hat Zd. H. Skraup [3]) durch die Beobachtung gefördert, daſs nicht nur Cinchonin, sondern auch Chinin, Chinidin und Cinchonidin bei Einwirkung von Kaliumpermanganat unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms als Ameisensäure Körper gleicher Constitution liefern, welche den Namen „Tenine“ erhalten haben. — Nach Untersuchungen von H. W. Salomonson [4]) ist Chinin eine zweisäurige Base.

Das von R. Wolffenstein [5]) im natürlichen Coniin aufgefundene und in demselben bis zu 75 Proc. vorkommende Nebenalkaloid Coniceïn soll das Coniin in der Giftigkeit 18fach übertreffen. — Nach C. C. Keller [6]) ist das Cornutin Kobert's ein durch Säure verändertes Ergotinin.

Eine Anzahl Reactionen des Chelidonins mit Phenolen und Schwefelsäure hat Battandier [7]) angegeben. — Eine Untersuchung über den Krystallwassergehalt des Morphinhydrochlorids und des Morphins hat W. Göhlich [8]) ausgeführt. — Neue Reactionen des Morphins haben G. Bruylants [9]) sowie G. Looff [10]) angegeben. — Nach Untersuchungen von M. Freund und E. Göbel [11]) ist das Thebaïn ein Derivat des Phenanthrens; auch steht es dem Morphin und Codeïn sehr nahe.

Gelseminin ist nach Untersuchungen von L. Spiegel [12]) und M. Göldner [13]) eine tertiäre Base der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_3$.

Das Pilocarpin ist nach v. d. Mör [14]) ein Dihydroxycytisin oder ein Hydrohydroxycytisin, und wird es danach vielleicht gelingen, das theure Pilocarpin aus dem billigen Cytisin darzustellen.

Das käufliche Scopalaminhydrobromid ist nach O. Hesse [15]) ein Gemisch der Hydrobromide des Hyoscins und des Atroscins, einer mit ersterer isomeren Base.

---

[1]) Pharm. Journ. Transact. 1895, 860. — [2]) Chem. News 71, 88. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 12. — [4]) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895; Pharm. Ztg. 1895, 645. — [5]) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 85. — [6]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 303. — [7]) Compt. rend. 1895, Febr. 5. — [8]) Arch. d. Pharm. 1895, 631. — [9]) Annal. de Pharm. 1895; s. auch Pharm. Centralh. 1895, 284. — [10]) Apothek.-Ztg. 1895, 449. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 941. — [12]) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 81. — [13]) Ibid. 1895, 330. — [14]) Ibid. 1895, 257. — [15]) Apothek.-Ztg. 1895, 187.

Eine Identitätsprobe für Sparteïn hat Marque[1]) angegeben (Reagens: Chromsäure). Eine neue Reaction des Colchicins mittelst Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure beschrieb Barillot[2]), eine neue Reaction des Ergotinins C. C. Keller[3]).

Beim Nachweis des Strychnins in Leichentheilen nach Stas-Otto verwendet E. Späth[4]) zur Extraction des Strychnins aus der alkoholischen Lösung Chloroform, bindet die Base, nachdem sie durch Ausschütteln der Chloroformlösung mit saurem Wasser und weiteres Ausschütteln der wässerigen, wieder alkalisch gemachten Lösung mit Chloroform gereinigt ist, an Chromsäure, zersetzt das Chromat mittelst Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. — Eine Methode zum forensischen Strychninnachweis hat auch A. S. Cushman[5]) angegeben.

H. Kiliani[6]) hat die Untersuchung der pharmakologisch wichtigen Digitalisstoffe fortgesetzt. Die eingehendere Prüfung des aus den Samen der Digitalis purpurea hergestellten Digitalin. pur. pulv. germanic. (Merck), sowie des Digitalinum verum Boehringer (Digitalin Schmiedeberg's) hat ergeben, dafs die aus den Samen der Digitalis purpurea gewonnenen Glykoside mindestens zur Hälfte aus dem leicht krystallisirbaren Digitonin bestehen. Als wesentlichen, für die Herzwirkung wahrscheinlich allein in Betracht kommenden Bestandtheil enthalten sie das Digitalinum verum, während die Existenz des Digitaleïns mindestens fraglich ist. Digitonin und Digitalinum verum sind in reinem Zustande in Wasser sehr schwer löslich. Die Leichtlöslichkeit des gesammten Glykosidgemenges (Digitalinum pur. pulv.) wird lediglich durch die Gegenwart von schmierigen, absolut amorphen Körpern bedingt. Digitogenin hat Kiliani im Merck'schen Fabrikate niemals aufgefunden. Weitere Untersuchungen desselben Forschers führten zu dem überraschenden Resultate, dafs die aus den Blättern von Digitalis purpurea gewonnenen Glykoside von jenen aus den Samen erhaltenen völlig verschieden sind. Das Digitonin, welches sich in letzteren so reichlich vorfindet, wurde in den Blättern nicht aufgefunden, ebenso wenig das Digitalinum verum. Andererseits aber enthalten die in gleicher Weise dargestellten Samenglykoside kein Digitoxin, während Verf. unter den Glykosiden aus den Blättern eines von der Zusammensetzung $C_{28}H_{46}O_{10}$ isolirte, das entweder identisch oder nahe verwandt ist mit Schmiedeberg's Digitoxin. — Reactionen zur Unter-

[1]) L'Union pharm. durch Pharm. Centralh. 1895, 538. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, Ref. 763. — [3]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 303. — [4]) Südd. Apothek.-Ztg. 1895, Nr. 70. — [5]) Chem. News; Pharm. Centralh. 1895, 660. — [6]) Arch. d. Pharm. 1895, 299, 311.

scheidung der in den käuflichen Digitalinen enthaltenen pharmakologisch wirksamen Bestandtheile (Digitonin, Digitalin, Digitaleïn und Digitoxin) hat C. C. Keller[1]) angegeben.

Harnack[2]) machte darauf aufmerksam, dafs das jetzt im Handel befindliche Erythrophleïn nicht mit dem früheren Präparate gleichen Namens identisch ist insofern, als das letztere Digitalin- und gleichzeitig Pikrotoxinwirkung, das gegenwärtig von Merck dargestellte nur Digitalin- und keine Pikrotoxinwirkung besitzt. Die Ursache hat sich bisher nicht feststellen lassen, wahrscheinlich handelt es sich um verschiedene Sorten der Rinde bezw. Arten der Stammpflanze. Das neuere Präparat verdient jedenfalls den Vorzug.

Ergebnisse neuerer Forschungen über Heil- und Giftpflanzen wurden von W. Bosse[3]) mitgetheilt.

Als Bestandtheile der Wurzel von Aristolochia argentina fand O. Hesse[4]) Palmitylphytosterin, Aristolin, $C_{15}H_{28}O_3$, Aristin- und Aristidinsäure, $C_{18}H_{13}NO_7$, Aristolsäure, $C_{15}H_{11}NO_7$ oder $C_{15}H_{13}NO_7$ und das Alkaloid Aristolochin.

In der Wurzel von Baptisia tinctoria hat P. C. Plugge[5]) zwei Glykoside, Baptisin und Baptin, und das giftige, mit Cytisin identische Alkaloid Baptitoxin aufgefunden. Sophorin, Cytisin, Ulexin und Baptitoxin sind physiologisch und chemisch völlig identisch. Das von Nagai aus Sophora angustifolia erhaltene Matrin, $C_{15}H_{24}N_2O$, ist nach Plugge[6]) mit dem Cytisin nicht identisch. Auch eine Zusammenstellung der cytisinhaltigen und cytisinfreien Papilionaceen veröffentlichte P. C. Plugge[7]). Nach Untersuchungen von A. Partheil und L. Spafski[8]) ist auch in Anagyris foetida Cytisin und daneben Anagyrin enthalten.

Ein neues Chinaalkaloid hat J. E. de Vrij[9]) aus Cinchona Ledgeriana dargestellt; das Nitrat der neuen Base ist im Gegensatz zu den Nitraten aller anderen Chinaalkaloide in Wasser schwer löslich.

Aus dem Kaffee hat P. Paladino[10]) ein neues Alkaloid Cofferain dargestellt; dasselbe giebt nicht die charakteristischen Reactionen des Coffeïns und Theobromins.

Ueber ein neues, optisch inactives Alkaloid der Jaborandiblätter berichtete Petit[11]).

---

[1]) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 275. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 1895, 759. — [3]) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 200. — [4]) Arch. d. Pharm. 1895, 684. — [5]) Ibid. 1895, 294. — [6]) Ibid. 1895, 441. — [7]) Ibid. 1895, 430. — [8]) Apoth.-Ztg. 1895, 903. — [9]) Pharm. Ztg. 1895, 466. — [10]) Gazz. chim. ital. 1895, 104. — [11]) Durch Pharm. Ztg. 1895, 472.

In der Cascarillrinde hat Conrady[1]) nach dem von Tiemann und Haarmann angegebenen Verfahren Vanillin gefunden.

Die Bestandtheile der Ipecacuanha haben Paul und Cownley[2]) eingehend studirt und neben Emetin, $C_{15}H_{22}NO_2$, und dem von ihnen bereits im Vorjahre entdeckten Cephaelin, $C_{14}H_{20}NO_2$, noch ein drittes Alkaloid isolirt. Das (mit einem besonderen Namen noch nicht belegte) Alkaloid findet sich nur in sehr geringer Menge in der Wurzel und unterscheidet sich von Emetin und Cephaelin durch seine Schwerlöslichkeit in Aether; Schmelzpunkt 138°. Die sogenannte Ipecacuanhasäure ist keine einheitliche Substanz.

In den Blättern und Stengeln von Sambucus nigra hat G. de Sanctis[3]) Coniin nachgewiesen.

A.-Grandval und H. Lajoux[4]) haben in Senecio vulgaris zwei Alkaloide, Senecionin, $C_{18}H_{26}NO_6$, und Senecin, aufgefunden, was um so beachtenswerther ist, als bekanntlich die Familie der Compositen nur sehr wenig alkaloidhaltige Pflanzen aufzuweisen hat.

Der Sitz der Alkaloide Strychnin und Brucin in den Samen von Strychnos nux vomica, Str. Ignatii und Str. Gaultheriana sind nach Untersuchungen von Sauvan[5]) die Zellen des Eiweifses und des Embryo.

Fraser und Tillie[6]) haben aus Acokanthera Schimperi ein dem Arnaud'schen Ouabaïn identisches Glykosid Acokantherin, $C_{30}H_{48}O_{13}$, isolirt.

In der Apocynee Plumiera acutifolia fand W. G. Boorsma[7]) das ungiftige Glykosid Plumiserid, $C_{30}H_{40}O_{18}$, H_2O.

In der Wurzel von Polygonum cuspidatum fand A. G. Perkin[8]) das Glykosid Cuspidatin, $C_{20}H_{20}O_{11}$.

Die Bestandtheile des Burseraceen-Opoponax hat auf Veranlassung von A. Tschirch A. Baur[9]), diejenigen des Sagapen M. Hohenodel[10]) untersucht und festgestellt. Das Ammoniakgummi besteht nach Untersuchungen von H. Luz[11]) aus Harz, Gummi und wenig ätherischem Oel; das Harz ist ein Salicylsäure-Resinotannolester.

Vergleichende chemische Untersuchungen einiger Convolvulaceenharze hat N. Kromer[12]) ausgeführt.

---

[1]) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 235. — [2]) Amer. Journ. of Pharm. 1895, Nr. 5. — [3]) Gazz. chim. ital. 1895, 25, 49. — [4]) Compt. rend. 120, 1120. — [5]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 497. — [6]) Pharm. Journ. Transact. 1895, 76. — [7]) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 247. — [8]) Chem.-Ztg. 1895, 2126. — [9]) Arch. d. Pharm. 1895, 209. — [10]) Ibid. 1895, 259. — [11]) Ibid. 1895, 540. — [12]) Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apoth.-Vereins 1895, 418 u. f.

In Basanacantha spinosa var. ferox Schum. fand R. Grützner[1]) Mannit.

In Scrophularia nodosa hat F. Koch[2]) Lecithin, freie Zimmtsäure, Buttersäure, Kaffeegerbsäure, Zucker (wahrscheinlich Dextrose) und ein Harz, aus welchem sich Zimmtsäure abspalten läfst, aufgefunden. Das Walz'sche Scrophularin existirt nicht, dessen Scrophularosmin ist Palmitinsäure, dessen Scrophularacrin dürfte Zimmtsäure sein.

Von neuen literarischen Erscheinungen ist zu erwähnen E. Schmidt's Pharmaceutische Chemie, von welcher in 3. Auflage Abth. 1 und 2 des II. Bandes (Organische Chemie) im Jahre 1895 erschienen sind.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1895, 1. — [2]) Ibid. 1895, 77.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

H. Beckurts.

Die Literatur über die Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel ist in fortwährendem, raschem Wachsen begriffen. Bei der grofsen Zahl der neuen Beobachtungen und Experimentaluntersuchungen können die Ergebnisse der Forschungen des Jahres 1895 deshalb nur in beschränktem Umfange an dieser Stelle Berücksichtigung finden.

Wie Duclaux und Vaudin[1]) gefunden haben, wird das Calciumphosphat in der Milch nicht durch die Proteïnkörper des Serums, sondern durch die Citrate der Milch in Lösung gehalten. — Aus einer Arbeit von G. Leichmann[2]) über die freiwillige Säuerung der Milch ist hervorzuheben, dafs niemals der Bacillus acidi lactici Hueppe, sondern stets ein von diesem wie von anderen beschriebenen Arten verschiedener Mikroorganismus vorherrschend gefunden wurde. Die Milchfettbestimmungsverfahren von Babcock und von Gerber sind nach Versuchen von Zehenter[3]) hinsichtlich der Genauigkeit ziemlich gleichwerthig. — Bei Nachprüfung des von Liebermann und Székely angegebenen Verfahrens zur Milchfettbestimmung hat C. H. Wolff[4]) günstige Ergebnisse erhalten. Auch hat Derselbe eine sinnreiche Vervollständigung der Mohr-Westphal'schen Wage angegeben, welche die Verwendung dieser Wage an Stelle der analytischen bei der Bestimmung des Milchfettes ermöglicht. — Die Unzuverlässigkeit der Cremometer zur Bestimmung des Fettgehaltes in pasteurisirter Milch haben Cazeneuve und Haddon[5]) dargethan. — Den Nachweis eines Wasserzusatzes

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895, Repert. 27. — [2]) Vierteljahrsschr. u. s. w. 1894, 325. — [3]) Forschungsber. 1894, 541. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 134. — [5]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 393.

zur Milch ermittelte Lescoeur[1]) aus dem specifischen Gewichte und dem Extractgehalte der Molke, welche letztere durch Zusatz von Lab zur Milch erzielt wird; das mittlere specifische Gewicht ist 1,030, die unterste Grenze 1,027 bei 15° C., der Extractgehalt 67 bis 71 g im Liter Molke. — Drechsler[2]) empfiehlt dieses Verfahren, benutzt aber freiwillig geronnene Milch. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ist nach seiner Ansicht neben der Fettbestimmung das sicherste und rascheste Mittel zur Beurtheilung der Milch. Der Zusatz von Formalin (Formaldehyd) zur Milch als Conservirungsmittel erscheint nach Versuchen von Weigle und Merkel[3]) unzulässig, da die Eiweifskörper hierbei beeinflufst werden. — Denigès[4]) empfiehlt, zum Nachweis von Kaliumdichromat, welches von Milchproducenten und Händlern als Conservirungsmittel Anwendung zu finden scheint, die Milch mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung zu versetzen.

Auf den Werth der Schafmilch machte Auerbach[5]) mit Rücksicht auf den hohen Gehalt derselben an Eiweifsstoffen und Fett (letzteres bis zu 8,69; König fand übrigens 2,81 bis 9,80 Proc.) aufmerksam.

Eine von St. Bondzynski[6]) angegebene Methode zur Fettbestimmung im Käse ist derjenigen zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach Werner Schmid gleich. — Der als blauer Käse bekannte Käsefehler kann nach Klarverweiden[7]) durch den Eisengehalt des Käses veranlafst werden.

Die talgige Veränderung der Butter erfolgt nach Beobachtungen von B. Fischer[8]) unmittelbar oder mittelbar durch den Einflufs des Lichtes. Mörner[9]) fand die von König und Hart in die Butteruntersuchung eingeführte Barytzahl zwischen 180 und 228 liegend, während König und Hart 200 bis 239 fanden. Die bekannte Bischoff'sche Schmelzprobe ist neuerdings den preufsischen Verwaltungsbehörden bekannt gegeben mit der Anweisung, dafs die zuständigen Behörden anzuhalten sind, geeigneten Falles die Schmelzprobe vorzunehmen oder vornehmen zu lassen. Reine Naturbutter schmilzt klar — von der Durchsichtigkeit des Olivenöls — über dem Satz von Wasser und Käsestoff, Margarine schmilzt vollkommen trübe, Mischbutter nicht wesentlich anders als Margarine. — Nach Hefelmann und Mann[10]) leistet die Köttstorfer'sche Zahl für die Beurtheilung der Butter mehr als die Reichert-Meifsl'sche Zahl;

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 395. — [2]) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1895, Heft 4 u. 5. — [3]) Forschungsber. 1895, 91. — [4]) Rep. de Pharm. 1895, 10. — [5]) Therap. Monatsh. 1895, X. — [6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895, 186. — [7]) Milchztg. 1894, 29. — [8]) Jahresb. d. chem. Unters.-Amts Breslau. — [9]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895, 175. — [10]) Pharm. Centralh. 1895, 231.

die bei Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl beobachteten Differenzen führen sie auf schlechte Beschaffenheit des Glases zurück. — Gegen eine von Seiler und Heufs empfohlene Abänderung des Reichert-Meifsl'schen Verfahrens zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter, nach welchem die Destillation der Fettsäuren mit Wasserdampf bis zur neutralen Reaction erfolgen soll, wendete sich F. Goldmann[1]), da die Modification einen zu grofsen Zeitaufwand erforderlich macht. — H. Bremer[2]) wies auf die Nothwendigkeit hin, sich bei Butteruntersuchungen nicht auf die Ermittelung der Köttstorfer'schen oder der Reichert-Meifsl'schen Zahl zu beschränken, sondern stets beide festzustellen, und gab eine beide Verfahren vereinigende Untersuchungsmethode an. — B. Fischer[3]) urtheilt über die Brauchbarkeit des Zeifs'schen Refractometers für die Butteruntersuchung nicht so günstig wie andere Beobachter; Butterproben erschienen verdächtig, während die Bestimmung der Reichert-Meifsl'schen Zahl diesen Verdacht sicher widerlegte. — Dagegen sprach sich P. Woltering[4]) günstig über das Zeifs'sche Butterrefractometer aus. Uebrigens kann aus einer hohen Refractionszahl nicht ohne Weiteres auf eine Verfälschung geschlossen werden, während nach den bisher veröffentlichten Ergebnissen eine niedrige, d. h. unter 51 (bei 25° C.) liegende Zahl die Reinheit anzeigt. — Nach eingehenden Versuchen von Beckurts und Heiler[5]) steht die Brauchbarkeit des Zeifs'schen Butterrefractometers für die Untersuchung von Butter, Schmalz und Olivenöl für viele Fälle, peinlichste Berücksichtigung der Temperatur vorausgesetzt, aufser allem Zweifel. — Wollny[6]) hat zum Zeifs'schen Refractometer ein Thermometer construirt, auf welchem nicht Temperaturgrade, sondern die höchst zulässigen Zahlen für Butter und Schweinefett verzeichnet sind; ein Blick auf das Fernrohr und auf das Thermometer läfst ohne Weiteres erkennen, welche Zahl die gröfsere und ob das untersuchte Fett verdächtig ist. Ein neues von A. Zega[7]) angegebenes Verfahren zur Butteruntersuchung stellt die Menge der in schwefelsäurehaltigem Wasser löslichen Fettsäuren der Butter fest; bei reiner Butter werden mehr Fettsäuren gelöst, als bei Talg und Schmalz. — Das von Brullé[8]) angegebene oleogrammetrische Verfahren zum Nachweis fremder Fette in der Butter bedeutet nach E. Sell[9]) keinen Fortschritt für die exacte Butteruntersuchung, ist aber zu annähernden Bestimmungen wohl brauchbar. — Das von Rolffs[10]) angegebene Verfahren zur

---

[1]) Pharm. Ztg. 1895, 138. — [2]) Forschungsber. 1895, 425. — [3]) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts Breslau. — [4]) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895, April. — [5]) Arch. d. Pharm. 1895, 428. — [6]) Pharm. Centralh. 1895, 434. — [7]) Chem.-Ztg. 1895, 504. — [8]) Compt. rend. 1895, 1253. — [9]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 11, 3. — [10]) Pharm. Ztg. 1895, 472.

Butteruntersuchung, wonach reine Butter, mit Kaliumcarbonat und Wasser in bestimmtem Verhältnifs verarbeitet, emulgirt wird, während Margarine keine Emulsion giebt und Mischungen beider entsprechende Uebergänge zeigen, ist nach Mittheilungen von v. Görne und Keil[1]) unbrauchbar, welchem Urtheil sich der Berichterstatter anschliefst.

B. Sendtner[2]) warnt davor, eine Margarine wegen zu hohen Milchfettgehaltes zu beanstanden, weil sie eine über 2,4 hinausgehende Reichert-Meifsl'sche Zahl aufweist. Um sicher zu gehen, empfiehlt sich, neben der Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl die Ermittelung der Jodzahl und das qualitative Verhalten zu prüfen.

Gelegentlich der Bestimmung der Jodzahl in Fetten und Oelen fand J. Ephraim[3]), dafs der wirksame Bestandtheil der Hübl'schen Jodlösung Jodmonochlorid ist, er empfiehlt deshalb die Verwendung einer alkoholischen Jodmonochloridlösung an Stelle der Hübl'schen Lösung. — R. Hefelmann[4]) hat gefunden, dafs bei den festen natürlichen und künstlichen Speisefetten ein Parallismus zwischen Refractometerzahl und Jodzahl nur als im Grofsen und Ganzen bestehend anzunehmen ist, dafs aber zwei Fette mit gleicher Refractometerzahl durchaus nicht immer die gleiche Jodzahl ergeben müssen. Bei fetten Oelen hat Verf. starke Abweichungen zwischen Refractometer- und Jodzahl bisher nicht beobachtet.

Die Untersuchung des Schweinefettes ist im Berichtsjahre Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen gewesen. Nach Versuchen von Utescher[5]), sowie von E. Dieterich[6]) hat sich die von Soltsien angegebene Contractionsprobe für die Reinheitsbestimmung des Schweineschmalzes als brauchbar erwiesen, im Uebrigen wird nach Dieterich durch dieses Verfahren die Ermittelung der Jodzahl nicht überflüssig. — Zur Prüfung des Schweinefettes auf Reinheit dient nach Mansfeld[7]) in erster Reihe die Bestimmung der Jodzahl (59 bis 62) und der Refractometeranzeige (50 bis 51 Scalentheile des Zeifs'schen Refractometers bei 40° C.). Niedrigere Zahlen deuten auf eine Beimengung von Rindstalg; eine Bestätigung dieses Verdachtes wird durch die Krystallisationsprobe erbracht (Lösungsmittel Benzol). Zur Prüfung auf Pflanzenöle dienen die Reactionen von Becchi und Welmans. In Fällen combinirter Fälschung giebt eine nähere Untersuchung der Fettsäuren Aufschlufs (Schmelzpunkt derselben 38 bis 40° C., Erstarrungspunkt 35 bis 38° C., Jodzahl 63 bis 64, Refractometer-

---

[1]) Pharm. Ztg. 1895, 537. — [2]) Forschungsber. 1895, 116. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 254. — [4]) Pharm. Centralh. 1895, 667. — [5]) Apoth.-Ztg. 1895, 9. — [6]) Helfenb. Annal. 1894. — [7]) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1895, 201.

anzeige bei 40° C. 34 bis 36). Zur quantitativen Berechnung der Mischungsverhältnisse ist jedoch die Darstellung der flüssigen Fettsäuren erforderlich, für welchen Zweck Verf. eine Modification des Jean'schen Verfahrens empfiehlt. — Neue Beiträge von Goske[1]) zur Untersuchung von Schmalz beziehen sich auf die Krystallform des aus ätherischer Lösung auskrystallisirten Fettes; ferner empfiehlt Verf. eine zweckmäfsige Ausführung der Becchi'schen Reaction und die schon früher von ihm empfohlene Prefsmethode. — Nach B. Fischer's Ansicht[2]) sind die Schwierigkeiten bei der Beurtheilung des Schmalzes so gewachsen, dafs es gegenwärtig nahezu unmöglich erscheint, ein geschickt gemischtes Product mit Sicherheit als gefälscht zu erklären.

Da die quantitative Bestimmung von Fett in thierischen Organen sich durch Extraction des im Vacuum getrockneten und gepulverten Fleisches mit Aether nicht bewirken läfst — auch bei anhaltendster Extraction bleiben immer noch 20 bis 25 Proc. Fett zurück —, so verfährt C. Dormeyer[3]) derart, dafs das zu untersuchende Fleisch mit Pepsin-Salzsäurelösung verdaut und der so erhaltenen Fleischlösung das Fett durch Ausschütteln mit Aether entzogen wird.

Während bisher die Nahrungsmittelchemiker, wie auch die Gerichte geneigt waren, einen geringen Mehlzusatz zur Wurst zu dulden, hat das Reichsgericht entschieden, dafs eine Wurst als gefälscht anzusehen ist, wenn sie einen Mehlzusatz enthält[4]). — Gegen das Färben von Wurst hat sich eine im April des Berichtsjahres in Gotha stattgehabte Versammlung von Wurstfabrikanten ausgesprochen[5]).

Ein zur Unterscheidung des Naturhonigs vom Kunsthonig angegebenes Verfahren, welches nach Filsinger darauf beruht, dafs alle Naturhoniglösungen auf Zusatz von Bleiessig unverändert trübe bleiben, Kunsthoniglösungen dagegen nach Ablauf einer gewissen Zeit unter Abscheidung eines Niederschlages sich blank klären, wurde von anderer Seite[6]) als nicht stichhaltig bemängelt. — Filsinger[7]) giebt die Berechtigung dieses Einwandes zu mit der Begründung, dafs die Fabrikation des Kunsthonigs eine Aenderung erfahren habe, und theilt eine Modification des Verfahrens mit, welche darin besteht, dafs die Honiglösungen mit überschüssigem Bleiessig versetzt werden; Kunsthonig soll hierbei dauernd trübe bleiben. J. König und Karsch[8]) haben — übrigens erfolglose — Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob aus dem Verhältnifs zwischen Dextrose und Lävulose auf eine

[1]) Chem.-Ztg. 1895, Nr. 45. — [2]) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau. — [3]) Vierteljahrsschr. 1895, 321. — [4]) Apoth.-Ztg. 1895, 253. — [5]) Ibid. 1895, 300. — [6]) Pharm. Centralh. 1895, 175. — [7]) Ibid. 1895, 206. — [8]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895, 1.

Verfälschung des Honigs mit Stärkezucker geschlossen werden könne. Dagegen wurde gefunden, dafs der natürliche rechtsdrehende Honig nach Beseitigung der Dextrine u. s. w. mit Alkohol eine Linksdrehung annimmt, während bei den mit 25 Proc. Stärkesyrup bezw. Stärkezucker versetzten Honiggemischen nach vorausgegangener Fällung eine Rechtsdrehung bleibt. Sollten alle rechtsdrehenden Honige diese Eigenschaft zeigen, so würde der Nachweis beider Zusatzmittel sehr einfach sein.

Die Thatsache, dafs Vergiftungen durch kornradehaltiges Mehl selten oder gar nicht vorkommen, findet nach Lebedeff[1]) ihre Erklärung in der Zerstörung des giftigen Princips der Kornrade (Githagin) beim Backen von Brot und beim Kochen von Mehlspeisen.

In Oesterreich wurde die Mutterkornfrage lebhaft besprochen. Der niederösterreichische Landessanitätsrath[2]) gelangte zu dem Schlufs, dafs Mutterkorn im Getreide und im Mehl gar nicht oder höchstens nur ganz vereinzelt, d. h. soweit es durch maschinelle Einrichtungen nicht beseitigt werden kann, vorkommen darf. — J. Möller[3]) hält es dem gegenüber zur Zeit für unmöglich, das Getreide von Mutterkorn vollständig zu befreien; dem entsprechend enthalten alle unsere Roggenmehle Mutterkorn, ohne dafs hieraus gesundheitsschädliche Folgen entstehen. Bis zu 3 Proc. Gewicht des Getreides an Mutterkorn könne man für zulässig erklären. — Lehmann[4]) hält dagegen einen Mutterkorngehalt schon von 0,2 Proc. und darüber für schädlich. — Das von Vogl[5]) erstattete Obergutachten des österreichischen Obersten Sanitätsraths spricht sich dahin aus, dafs Mutterkorn ein giftiger Körper und demgemäfs im Getreide und Mehl gar nicht oder nur in ganz minimaler Menge zuzulassen ist. — F. F. Hanausek[6]) ist der Ansicht, dafs ein Roggen, welcher 3 Proc. Mutterkorn enthält, nicht sonderlich gereinigt ist; indessen wird man nach ihm in Uebereinstimmung mit Möller mit einem geringen Gehalt des Roggens an Mutterkorn immer rechnen müssen, da es nicht möglich ist, die Bruchstücke ganz zu entfernen.

Ein von Dennstedt und Vogtländer[7]) angegebenes colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Stärke gründet sich auf die Intensität der Blaufärbung, welche durch Jod in einer Stärkelösung hervorgerufen wird.

Unter den Röstproducten des Kaffees fanden Monari und Scoccianti[8]) Pyridin, während Mono- und Trimethylamin nicht nachgewiesen werden konnten.

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsl. 1894, 534. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1895, 98. — [3]) Ibid. 1895, 155. — [4]) Forschungsber. 1895, 154. — [5]) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1895, 211. — [6]) Ibid. 1895, 229. — [7]) Forschungsber. 1895, 173. — [8]) L'Orosi 1895, 88.

Die Untersuchung von kaukasischem Thee (Kutais-Heidelbeerthee) hat A. Stackmann[1]) ausgeführt. Hauptmittel zur Unterscheidung von echtem Thee bieten das Fehlen des Theïns und der hohe Gerbstoffgehalt (32,5 Proc.).

Ein Mittel zur chemischen Unterscheidung der echten Macis (Muskatblüthe) von der Bombay-Macis bietet nach E. Spaeth[2]) die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Fette, vor allem in der Jodzahl und in dem physikalischen Verhalten. Das Fett der Bombay-Macis ist hellgelb und geruchlos, das Fett der echten Macis ist gelbbraun und von angenehmem, aber nicht charakteristischem Macisgeruch; die Jodzahl der Bombay-Macis liegt bei 50,4 bis 53,5, der echten Macis bei 75,6 bis 80,8. — In einer werthvollen, mit vorzüglichen Abbildungen versehenen Arbeit über Muskatnüsse behandelt W. Busse[3]) die echten sowie die langen Muskatnüsse (Myristica fragrans und M. argentea), die Anatomie und die Untersuchung derselben. Falsche Muskatnüsse fand Verf. aus Muskatpulver und Leguminosenmehl zusammengesetzt. — Einen Vergiftungsfall durch Muskatnüsse beschrieb Daschewski[4]); derselbe schreibt die giftige Wirkung dem ätherischen Oel zu. — Im westafrikanischen schwarzen Pfeffer (von Cubeba Clusii) fand Herlant[5]) 5 Proc. Piperin nach einer Methode, welche auf der leichten Löslichkeit der Harze in einer wässerigen Natriumsalicylatlösung beruht, so dafs beim Ausschütteln mit Chloroform nur das Piperin in letzteres übergeht. — Das neueste Verfälschungsmittel für Pfeffer und Zimmt ist nach Kundrat[6]) pulverisirte und aromatisirte Hochofenschlacke. — Der in neuerer Zeit häufig beobachtete Zusatz gemahlener Zimmtblüthenstiele zum Zimmtpulver ist nach Pfister[7]) zulässig, da nach Schimmel u. Co. die Blüthenstiele reicher an Oel sind als die Rinde.

Zur Bestimmung von Zink in Ringäpfeln haben P. Soltsien[8]) sowie Niederstadt[9]) Verfahren veröffentlicht, bei welchen die organische Substanz nicht, wie nach Hefelmann, mit Salzsäure und Kaliumchlorat, sondern durch Verbrennung zerstört wird.

Nach von Paul angestellten, von L. Medicus[10]) mitgetheilten Versuchen besitzt von allen Methoden zur Bestimmung des Aldehyds im Weingeist nur die von Schiff angegebene, später wieder von Gayon vorgeschlagene Reaction mit fuchsinschwefliger Säure genügende Empfindlichkeit. — Rocques[11]) hat Weinbranntwein-, Tresterbranntwein-, Cognac- und

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895, 51. — [2]) Forschungsber. 1895, 148. — [3]) Arb. a. d. kaiserl. Gesundheitsamt XI. — [4]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsl. 1895, 17. — [5]) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895, 55. — [6]) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1895, 104. — [7]) Forschungsber. 1894, 540. — [8]) Pharm. Ztg. 1895, 228. — [9]) Pharm. Centralh. 1895, 565. — [10]) Ibid. 461. — [11]) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1894, 306.

Rumproben zweifellos echter Herkunft untersucht; die gefundenen Werthe (Gesammtsäure, Aether, Aldehyde, Furfurol, höhere Alkohole, Ammoniak) weichen jedoch im Maximum und Minimum so weit aus einander, dafs sich Schlufsfolgerungen für die Beurtheilung daraus nicht ziehen lassen. — Ripper[1]) hat reine Weine verschiedener Qualität auf ihren Gehalt an gesammtschwefliger Säure, freier und aldehydschwefliger Säure untersucht und folgende Forderung aufgestellt: „Der gröfste Theil der schwefligen Säure mufs in den geschwefelten Weinen in gebundener Form, als aldehydschweflige Säure, enthalten sein. Als freie schweflige Säure darf in den geschwefelten Weinen nicht mehr als 2 mg SO_2 in 100 ccm vorkommen." — J. König und Karsch[2]) gelangten bezüglich des Verhältnisses der Lävulose zur Dextrose, welches schon von Scherpe als Anhaltepunkt für die Beurtheilung von Süfsweinen bezeichnet war, zu folgendem Ergebnifs: Enthält ein Süfswein bedeutend mehr Lävulose als Dextrose, so gewinnt es an Wahrscheinlichkeit, dafs er durch Gährung gewonnen ist; überwiegt jedoch die Dextrose bedeutend, so hat höchst wahrscheinlich keine Gährung stattgefunden; bei annähernd gleichem Verhältnisse läfst sich ein sicherer Schlufs nicht ziehen, wenigstens nicht eher, als bis die Schwankungen im Verhältnisse der Dextrose zur Lävulose im natürlichen Mafse durch eine Reihe von Untersuchungen festgestellt sind. — Auch Seyda und Woy[3]) lieferten Beiträge zur Untersuchung der Medicinal-Ungarweine. Sowohl Elsner wie die letztgenannten Verfasser stimmen in ihren Ausführungen dahin überein, dafs die Normirung eines Extractrestes, wie sie für den Nachtrag zum Deutschen Arzneibuche geplant war, kaum möglich und daher mit Recht unterblieben ist. Seyda und Woy betonen ferner, dafs die Berechnung des gefundenen Zuckers auf Dextrose stets zu falschen Schlüssen führen mufs; die Berechnung mufs auf Invertzucker erfolgen. — Die Fälschung von Süfsweinen mit Tamarinden scheint in Oesterreich in grofsem Umfange betrieben zu werden, die Unterscheidung des Tamarindenweines vom Naturweine ist eine schwierige[4]). — Nach Versuchen von Hotter[5]) sind wie beim Obstweine, auch aus Johannisbeer- und Heidelbeersaft durch Reinhefen Beerenweine von einem mehr weinartigen Charakter zu erhalten. — Wortmann[6]) hat Untersuchungen mit Reinhefen verschiedener Rassen in sterilisirten Mosten verschiedenster Herkunft angestellt; die Thatsache, dafs die bouquetbildende Thätigkeit der Hefen nicht nur als eine specifische, sondern auch als eine

---

[1]) Forschungsber. 1895, 1 u. 2. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 1. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 286. — [4]) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1895, 34. — [5]) Vierteljahrsschr. 1894, 378. — [6]) Ibid. 545.

constante anzusehen ist, eröffnet den Reinhefen günstige Aussichten für ihre Verwendung zur Weinbereitung. — Unter der Bezeichnung „Deutscher Malzwein“ wurden von der Deutschen Malzwein-Gesellschaft von Sauer, Helbing u. Co. Getränke eingeführt, die aus Malzwürze, in welchen mittelst Reinculturen Milchsäuregährung und alkoholische Gährung hervorgerufen wird, bereitet werden. Durch Verwendung der Reinhefe werden Weine vom Charakter des Tokayer, Sherry, Malaga und Madeira erzielt [1]). — Gegenüber der von Flügge vertretenen Ansicht, dafs nur der Arzt oder der Medicinalbeamte, nicht der Chemiker zur Beurtheilung von Wasserversorgungsanlagen berufen sei, bewies F. Fischer [2]), dafs derartige Untersuchungen und Beurtheilungen sehr wohl vom Chemiker ausführbar seien. — Dafs die Ergebnisse der chemischen Untersuchung allein zur hygienischen Beurtheilung eines Trinkwassers nicht immer ausreichend sind, und dafs selbst ein hoher Gehalt an salpetriger Säure, Salpetersäure und Ammoniak an sich nicht genügt, um ein Wasser als der Verunreinigung verdächtig zu bezeichnen, dafs vielmehr die Lage und Bauart eines Brunnens und die geologischen Verhältnisse eingehende Berücksichtigung finden müssen, wies Kurth [3]) bei seinen Untersuchungen von Brunnenwässern im Bremischen Staatsgebiete nach. — Dem gegenüber ist eine Aeufserung Emmerich's [4]) in einem Bericht über Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der bacteriologischen Wasseruntersuchung von Interesse, worin derselbe u. a. sagt: „Es kann nicht behauptet werden, dafs auch nur in einem einzigen Falle der Nachweis von Typhus- oder Cholerabacillen in Wasser hierher geliefert wurde“, und „wer behauptet, mit Hülfe der bisher bekannten Methoden und Unterscheidungsmerkmale Typhusbacillen oder Bacterium coli im Wasser sicher nachgewiesen zu haben, drückt seiner Arbeit selbst den Stempel der Oberflächlichkeit und Unkenntnifs auf und braucht nicht ernst genommen zu werden.“

Von neuen literarischen Erscheinungen sind zu erwähnen: „Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer“, bearbeitet von A. Gärtner und G. Walter, welche als 4. Auflage von Kubel-Tiemann's Anleitung zur Untersuchung von Wasser bei Friedr. Vieweg u. Sohn in Braunschweig 1895 erschienen ist, und Fritz Elsner's Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln, Gebrauchsgegenständen etc., welche in 6. Auflage vorliegt.

---

[1]) Pharm. Centralh. 1895, 631. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895. — [3]) Zeitschr. f Hyg. u. Infectionskrankh. 1895, XX, 1. — [4]) Forschungsber. 1895, 21.

Agriculturchemie.

Von

M. Märcker und **W. Naumann.**

Am 24. September 1895 starb zu Bernburg der Dirigent der dortigen Versuchsstation, Prof. Dr. H. Hellriegel.

Hermann Hellriegel wurde am 21. October 1831 zu Mausitz bei Pegau (Sachsen) geboren, besuchte die Fürstenschule zu Grimma und studirte in Tharandt Chemie. Im Jahre 1851 wurde er Assistent bei dem bekannten Agriculturchemiker A. Stöckhardt in Tharandt. 1856 wurde er zur Leitung der neubegründeten Versuchsstation Dahme in der Mark Brandenburg berufen, an welcher er 17 Jahre hindurch eine hervorragende Thätigkeit entfaltete und durch seine Untersuchungen über die Grundbedingungen des Pflanzenlebens mittelst der sog. Sandcultur seinen wissenschaftlichen Ruhm begründete. 1873 siedelte er als landwirthschaftlicher Wanderlehrer nach Bernburg über, wo er 1881 zum Director der neubegründeten herzoglichen Versuchsstation ernannt wurde. Durch seine hervorragenden Arbeiten über Zuckerrübencultur, Nematodenvertilgung, Kalidüngungsversuche, Stickstoffversuche mit Gramineen und Leguminosen, vor allem die Entdeckung der Aufnahme des elementaren Stickstoffs durch die letzteren u. a. m. hat sich der Verstorbene grofse Verdienste um die Wissenschaft und Praxis erworben, und seine pflanzenphysiologischen Studien haben seinen Namen weit über die Grenzen Deutschlands hinaus zu einem hochgeachteten gemacht.

Atmosphäre und Wasser.

Von hohem Interesse für die Meteorologie und somit auch für die Landwirthschaft ist die Entdeckung eines bis dahin unbekannten Bestandtheils der Atmosphäre, des Argons. Ueber das-

selbe ist in dem Capitel „Anorganische Chemie" dieses Jahrbuches ausführlich berichtet.

Die Frage über das Vorhandensein von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, oder von beiden zusammen, oder von keinem der beiden in der Atmosphäre hat schon manche Abhandlung und manche Untersuchung auf diesem Gebiete veranlafst.

Die Anwesenheit von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Luft überhaupt bezweifelt L. Ilosvay de N. Ilosva[1]) und sucht auch den Nachweis zu bringen, dafs alle Reactionen, aus denen man auf die Existenz obiger Körper schlofs, von der in der Luft enthaltenen salpetrigen Säure herrühren. Diese Behauptungen widerlegt Schöne[2]) in seiner Abhandlung über „das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxydes in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen". Er führt aus, dafs Jodkalium-Stärke-Eisenvitriol, obwohl von Ilosvay angezweifelt, dennoch ein charakteristisches Reagens für Wasserstoffsuperoxyd sei, da sich neutrales Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) in diesen Verdünnungsgraden von freier salpetriger Säure ebenso wie von Ozon, Chlor u. dergl. darin unterscheide, dafs es aus Jodkalium allein nicht sofort Jod ausscheide, sondern erst auf Zusatz des „Erregers" Ferrosulfat. Auch komme salpetrige Säure in der Luft nicht als solche, sondern als Ammonnitrit vor, welches obige Reaction nicht gebe. Daher hält Schöne seine früheren Behauptungen von der Existenz des Wasserstoffsuperoxydes und alle daraus gezogenen Schlufsfolgerungen (in den Jahren 1874 und 1875) aufrecht.

Einen „Beitrag zur Untersuchung von atmosphärischem Ozon" hat Peyrou[3]) geliefert und zu diesem Zwecke eine grofse Menge Einzelbeobachtungen ausgeführt. Als Indicator für Ozon diente Jodstärke-Papier, das für vergleichende Beobachtungen der Einfachheit und Schnelligkeit wegen sehr geeignet schien. Auf zwei benachbarten Feldern, das eine gepflügt und ohne Pflanzenwuchs, das andere mit Luzerne in voller Entwickelung bestanden, wurden die Beobachtungen ausgeführt; gleiche Versuche, die überdies Aehnliches, wie die oben erwähnten ergaben, sind in einem Gewächshause gemacht. Die Versuche rechtfertigen den Schlufs, dafs die Vegetation die Bildung von Ozon oder wenigstens von einem Agens, das Jodstärke-Papier verändert, begünstigt. Auf dem Lande ist von Ende Juli bis Ende October stets Ozon in der Luft gefunden worden, sowohl am Tage wie Nachts. Dagegen haben in Paris die Apparate, die über den Bäumen in den Höfen des Lyceums Henri X. angebracht waren, im October nur an Gewittertagen Ozon in der Luft angegeben.

---

[1]) Wollny's Forsch. 13, 378, 1890. — [2]) Ibid. 17, 377, 1894. — [3]) Compt. rend. 119, 1206, durch naturwiss. Rundschau 12, 1895.

Die Temperatur- und Feuchtigkeitsunterschiede zwischen Feld und Wald hat Schubert[1]) zu ermitteln versucht: Aus den Mittags und bei trockenem Wetter angestellten Beobachtungen mittelst eines Assmann-Fuefs'schen Aspirations-Psychrometers ergab sich, dafs die bisher angenommene Ermäfsigung der Lufttemperatur im Walde in Wirklichkeit fast verschwindend ist und wesentlich eine Folge der verschiedenen Strahlungseinflüsse bei der bisherigen Thermometeraufstellung war. Auch für die absolute Luftfeuchtigkeit ergab das Aspirations-Psychrometer keinen Unterschied zwischen Feld und Wald.

Um das „Verhalten der atmosphärischen Niederschläge zur Pflanze und zum Boden" eingehend studiren zu können, hatte Wollny[2]) zunächst Beobachtungen im Freien angestellt, wobei allerdings die Witterungseinflüsse höchst störend einwirkten; später hat er die betreffenden Versuche in Zimmern wiederholt, in welchen die Lufttemperatur durch geeignete Ventilationsvorrichtungen auf constanter Höhe gehalten wurde. Aus den erhaltenen Beobachtungszahlen kann man entnehmen, dafs mit der Temperatur des Regens eine um so gröfsere Zu- resp. Abnahme der Bodentemperatur verbunden ist, je ergiebiger unter sonst gleichen Umständen der Niederschlag ist und dafs sich dann die Aenderungen auf um so tiefere Schichten des Bodens erstrecken, ferner, dafs die Wirkungen der Niederschläge bei feuchtem Zustande des Erdreiches mehr hervortreten als bei trockenem und dafs dieselben mit der Gröfse der Temperaturdifferenz zwischen Niederschlag und Boden steigen und fallen. Am Schlusse seiner Abhandlung erörtert Wollny noch den Einflufs der Schneedecke auf die Bodentemperatur; er stellt die Ergebnisse seiner früheren Untersuchungen und die anderer Forscher zusammen und kommt zu folgenden Schlufsfolgerungen: Bei Frostwetter ist der schneebedeckte Boden beträchtlich wärmer als der nackte; bei plötzlichem Steigen der Lufttemperatur über 0° erwärmt sich der von Schnee befreite Boden schneller als der schneebedeckte; im letzteren sind die Temperaturschwankungen bedeutend geringer als im nackten. Schon unter einer mäfsig starken Schneedecke, besonders wenn sie locker ist, erhält sich die Bodentemperatur gleichmäfsig und sinkt selten so tief, dafs ein nachtheiliger Einflufs auf etwa angebaute Culturpflanzen eintreten könnte. Die Schneedecke wirkt daher nach zwei Richtungen schützend auf die Vegetation, einmal, indem sie die Kälte vom Boden abhält, und sodann, indem sie grofse Temperaturschwankungen, theils während des Bedecktseins, theils während des Aufthauens abschwächt. Auf die mechanische Beschaffenheit

[1]) Wollny's Forsch. 17, 372, 1894. — [2]) Ibid. 17, 350, 1894 und 18, 180, 1895.

des Bodens äufsern sich die Einflüsse der atmosphärischen Niederschläge in mannigfacher und häufig nachtheiliger Weise. Vertheilen sich die Niederschlagsmengen, selbst gröfsere, auf einen langen Zeitraum, so behält das Ackerland zum grofsen Theil seinen ursprünglichen Lockerheitsgrad, sobald aber diese Niederschläge in ergiebigen Regenmassen zugeführt werden, kann häufig ein Verschlämmen, Abschlämmen und Durchschlämmen des Bodens eintreten, und diese Veränderungen sind für den Boden höchst nachtheilig.

Die abfliefsenden Bodenwässer führen viel Nährstoffe des Bodens hinweg, speciell sind gröfsere Stickstoffmengen in Drainagewässern nachgewiesen worden. Schlösing[1]) untersuchte nun den Stickstoffgehalt von Flüssen, die er als natürliche Drains ansah; aus den erhaltenen Resultaten glaubt er schon jetzt zu der Behauptung berechtigt zu sein, dafs die Stickstoffverluste durch abfliefsende Bodenwässer bei weitem nicht so beträchtlich sind, als man bisher auf Grund des Stickstoffgehaltes der Drainagewässer annahm. Die Stickstoffverluste des Bodens dürften in der That auf andere Ursachen (Zersetzung der Nitrate) zurückzuführen sein.

Ueber die Verunreinigungen der Flüsse durch die Canalabwässer gröfserer Städte haben Heider[2]) und Steuernagel[3]) berichtet. Ersterer fand z. B. in dem Donauwasser unterhalb Wiens, nach Einmündung des letzten Canalwassers, auf Grund chemischer Untersuchung keine bedeutenden Verunreinigungen, sondern nur eine Vermehrung der Oxydirbarkeit gegen das oberhalb Wiens vorhandene Wasser. Steuernagel untersuchte das Rheinwasser nach Aufnahme der Cölner Canalwässer und constatirte eine Selbstreinigung des Flusses, die durch gewisse Bacterien und Wasserpilze, welche den schädlichen Bacterien die Nahrung entziehen, unterstützt wird.

Um ein nicht ganz reines Wasser, welches aber doch als Trinkwasser Verwendung finden soll, genügend zu reinigen, sind in neuester Zeit verschiedene Versuche darüber angestellt, ob man nicht auf elektrischem Wege zum Ziele gelangen könnte. Vorzüglich sollte durch das neue Verfahren die Ozonbildung angeregt werden, was auch durch Anwendung von Platinelektroden gelang. Oppermann[4]) fand, dafs nach der Einwirkung des Stromes alle Saprophyten, auch Cholera- und Typhusbacillen, getödtet waren, das auf diese Weise gereinigte Wasser jedoch ungeniefsbar war. Durch nochmalige elektrolytische Behandlung vermittelst Aluminiumelektroden wurde das Wasser von dem Ozonüberschufs befreit,

---

[1]) Compt. rend. **120**, 526, 1895. — [2]) Centralbl. f. Bacteriologie und Parasitenkunde **15**, 20—22. — [3]) Ibid. **15**, 49—51. — [4]) Ibid. **16**, 871—872, 1894.

dadurch, dafs Aluminiumhydroxyd bezw. Oxyd entsteht, welches ausfällt und zugleich alles Suspense mit zu Boden reifst. Wird, wie Siedler[1]) berichtet, bei Anwendung des elektrischen Stromes mit Eisen als Anode und Kohle als Kathode gearbeitet, so entsteht Eisenhydroxyd, welches die organische Substanz zerstört resp. mit zu Boden reifst. — Auf chemischem Wege haben Bordas und Girard[2]) versucht, das Wasser zu reinigen, sie verwandten hierzu das Calciumpermanganat, welches noch viel energischer als das Kaliumsalz oxydiren soll[3]). Nach Entfernung des im Ueberschufs zugesetzten Calciumpermanganats soll das Wasser genufsfähig sein, es soll dann auch keine organischen Substanzen und keine Mikroorganismen mehr enthalten.

Boden.

Bei einem Ueberschufs von Feuchtigkeit werden dem Boden durch abwärts sickerndes Wasser, wie bekannt, werthvolle Stoffe, besonders die salpetersauren Salze, entzogen; auf diese Ursache ist die Bildung der armen Lateritböden in den Tropenländern, des sogenannten Bleisandes in den Haidegegenden, des Ortsteines in der norddeutschen Tiefebene und in der französischen Gascogne zurückzuführen. Doch nicht nur die abwärts sinkende, sondern auch die aufwärts steigende Wasserbewegung ist für den Transport löslicher Salze im Boden von grofser Bedeutung. Puchner[4]) hat diesbezügliche Versuche angestellt und kommt zu folgenden Schlufsfolgerungen: Die bei der Wasserbewegung transportirten Mineralstoffe lassen sich in zwei Gruppen theilen, von welchen die eine jene umfafst, die mit der Richtung des Wassers geführt werden, die andere jene in sich schliefst, welche sich gerade entgegengesetzt oder doch wenigstens nicht regelmäfsig verhalten. In der Praxis wird man den Auswaschungen der Nährstoffe durch rationelle Anwendung der Düngemittel nach Menge und Zeit in Rücksicht auf die Bodenbeschaffenheit und auf das Klima, sowie durch möglichst lange Erhaltung des Bodens unter einer Pflanzendecke, soweit das überhaupt möglich ist, vorbeugen können. Wo sich hingegen Anhäufungen von Salzen im Culturlande bilden, wird der ungünstige Zustand des Bodens durch reichliche Bewässerung und durch solche Mittel beseitigt resp. gemildert werden können, welche eine Herabsetzung der Verdunstung mit sich führen. (Herstellung der Krümelstructur, Auflockerung der obersten Bodenschichten, Bedeckung des Bodens mit abgestorbenen Pflanzentheilen etc.) In extremen Fällen und dort, wo die erforderlichen

[1]) Apoth.-Ztg. 8, 559—560 nach Chem. Centralbl. 1, 86, 1894. — [2]) Compt. rend. 120, 689, 1895. — [3]) Vergl. Capitel Pharmaceutische Chemie. — [4]) Wollny's Forsch. 18, 1, 1895.

Wassermengen fehlen, z. B. bei den Alkaliböden in den ariden Regionen, wird man durch chemische Mittel die schädlichen Salze zu zerstören suchen müssen, z. B. durch Anwendung von Gyps, der das Natriumcarbonat in das weniger schädliche Sulfat überführt und zugleich den ungünstigen physikalischen Zustand der betreffenden Bodenart beseitigen hilft.

Den Stickstoffgehalt des Ackerbodens hat Dehérain[1]) untersucht; seine Ergebnisse stimmen mit dem vorhergehenden Jahre überein und zeigen, dafs die Verluste an Stickstoff durch Drainwasser in umgekehrtem Verhältnisse zur Gröfse der auf dem Boden erzielten Ernte stehen; die Verluste hängen unmittelbar davon ab, wie stark die Niederschläge im Herbst und Winter sind. Drainwasser von Boden ohne Cultur und ohne Bearbeitung zeigt, dafs die Nitrification darin anhält, denn es findet sich bedeutend mehr Stickstoff in Drainwasser vom Brachland als in Drainwasser von cultivirtem Lande. Die Thätigkeit der nitrificirenden Organismen vermag nicht die Stickstoffverluste durch Drainwasser zu decken, die Brache ist daher eine wenig zu empfehlende Einrichtung in der Ackerwirthschaft.

Zur Kenntnifs der in den oberen Schichten des Erdbodens unter der Einwirkung von niederen Organismen beständig vor sich gehenden chemischen Umsetzung hat Marchal[2]) einen werthvollen Beitrag geliefert. Duclaux und Laurent haben gezeigt, dafs höhere Pflanzen organische Substanz, wie sie im Thier- oder Pflanzenkörper gebildet wird, nur mit grofser Schwierigkeit oder gar nicht assimiliren können, dieselbe mufs vorerst durch Mikroorganismen in einfache Verbindungen übergeführt werden. Die Mineralisirung der organischen Substanz ist in ihren einzelnen Phasen von Frankland, Warington und besonders von Winogradsky durch bacteriologisch-chemische Untersuchungen klar gelegt worden.

Danach hat man bei der Ueberführung von organischem Stickstoff in Nitratstickstoff zu unterscheiden: 1. Die Bildung von Ammoniak aus der organischen Substanz, 2. die Bildung von Nitrit durch Oxydation des Ammoniaks, und 3. die Bildung von Nitrat durch Oxydation des Nitrits. Der Forscher hat sich zunächst die nähere Untersuchung der ersten der drei Phasen zur Aufgabe gestellt und hat gefunden, dafs die Bildung von Ammoniak aus eiweifsartigen Körpern nicht ein specifisches Vermögen gewisser Organismen, wie die Nitrit- oder Nitratbildung, sondern eine einer grofsen Zahl von Mikroorganismen gemeinschaftliche Function ist. — Die Umwandlung des organischen Stickstoffs im Ackerboden,

[1]) Ann. agron. 20, 449—466, 1894; 21, 193—207, 1895. — [2]) Bull. de l'acad. roy. d. sciences, d. lettr. et d. beaux arts de Belgique 25, 727—771, 1893.

zunächst in Ammoniak, hat auch Pagnoul[1]) beobachtet. In häufig bearbeiteter Erde, sowie bei guter Befeuchtung und bei Wärme geht die Nitrification am leichtesten vor sich. Wenn ihn die Drainwässer und andere Ursachen (denitrificirende Bacillen) nicht immer wieder verminderten, würde der Salpetervorrath im Boden fortwährend zunehmen. Die Zugabe von Schwefelkohlenstoff bei einer Menge, die den Pflanzenwuchs vernichtet, hemmt nur die Thätigkeit des Nitrificationsfermentes, wie Girard berichtet; die nächste Ernte aber erscheint ausserordentlich erhöht. Dieses günstige Resultat konnte auch Oberlin[2]) constatiren, der während seiner 18jährigen Praxis stets einen auffallend günstigen Einflufs des zur Desinfection der von Rebläusen heimgesuchten Weinberge benutzten Schwefelkohlenstoffs beobachtet hat.

Diese auch andererseits wiederholt beobachtete Thatsache hat zu verschiedenen Erklärungen geführt. Die am nächsten liegende Annahme, dafs der Schwefelkohlenstoff wie auf Insecten, so auch auf die Bacterien tödtend wirke und die Ertragssteigerung eines mit Schwefelkohlenstoff behandelten Bodens auf eine Abtödtung von pflanzenschädlichen Bacterien zurückzuführen sei, ist nach Girard nicht richtig und konnte auch durch folgenden Versuch von Koch[3]) widerlegt werden. Erde wurde durch Erhitzen völlig von lebenden Bacterien befreit und nach dem Einfüllen in Töpfe dann die Hälfte dieser sterilisirten Erde aufserdem noch mit Schwefelkohlenstoff behandelt und jede der beiden Hälften der Erde hierauf mit Buchweizen besäet. Es zeigte sich nun, dafs auch in diesem Falle die mit Schwefelkohlenstoff behandelten Töpfe ein viel kräftigeres Wachsthum der darin stehenden Pflanzen aufwiesen und erheblich höhere Erträge als die ohne Schwefelkohlenstoff gebliebenen Gefäfse lieferten. Einstweilen neigt der Versuchsanstellcr der Ansicht zu, dafs der Schwefelkohlenstoff einen Reiz auf die in dem behandelten Boden stehenden Pflanzen ausübt und dieselben so zu erhöhter Lebensthätigkeit anregt.

Düngung.

Auf Reben, welche mit reichlicher Stallmistdüngung versehen waren, konnte Battaucher[4]) noch einen günstigen Einflufs nach Gaben von Gyps bemerken, allein nur volle Düngung ist im Stande, die Reben zu den lohnendsten Erträgen zu befähigen. Im gleichen Sinne spricht sich Barth[5]) aus und weist aufserdem noch darauf hin, dafs hier Gründüngung noch wenig Erfolge aufzuweisen habe.

[1]) Ann. agron. 21, 207—225, 1895. — [2]) Journ. d'agric. prat. 1, 459, 499, 535, 1895. — [3]) Bericht über d. Verhandl. d. 13. deutschen Weinbaucongr. in Mainz 1895, S. 109—112. — [4]) Journ. d'agr. prat. 2, 825—830, 1894. — [5]) Bericht über d. Generalvers. d. deutschen Weinbauvereins 1893, S. 51.

Dagegen zeichnen sich Reben, welche seit einer Reihe von Jahren in einer, ihrem Nährstoffbedürfnifs entsprechenden Weise gedüngt worden sind, durch üppiges Wachsthum, reiche Erträge und energische Widerstandskraft gegen parasitäre Krankheiten auf das Vortheilhafteste aus. Dies sind wichtige Punkte, welche der Weinbauer nicht übersehen sollte und die ihn allmählich auf das Ungenügende seiner bisherigen Düngung, wie einseitige Stallmistdüngung, aufmerksam machen sollten.

Der Stallmist selbst geht bei ungenügender Behandlung bald seines werthvollsten Bestandtheiles, des Stickstoffs, verlustig (siehe vorigen Jahrgang), und zwar wie [1]) Immendorf beobachtet hat, zumeist durch Entweichen von Ammoniak, und nicht, wie König behauptet, durch Bildung elementaren Stickstoffs. Bei Düngungsversuchen von Kühn mit Stallmist und Salpeterstickstoff ergab sich, wie Wagner [2]) nachweist, eine ungewöhnlich niedrige Ausnutzung des Salpeterstickstoffs. Den Grund dieser Erscheinung vermuthet Wagner in der Thätigkeit von Bacterien, welche den Salpeterstickstoff zerstören, und die Thatsache, dafs frischer Thierkoth zersetzend auf die Stickstoffverbindungen und namentlich auf den werthvollsten Salpeter einwirkt, ist aller Beachtung werth. — Hellriegel [3]) hält für die billigste und bequemste Art, den Boden an Stickstoff anzureichern, den Anbau von Leguminosen. Von allen Schmetterlingsblüthlern wieder sammelt die blaue Lupine am meisten Stickstoff, sie bedarf aber einer reichlichen Düngung mit Kalk und Kali. Eine weitere Bedingung ist das Vorhandensein der Leguminosenpilze, über deren Symbiose (Zusammenleben verschiedener pflanzlicher Organismen) mit Leguminosen Nobbe interessante Untersuchungen ausgeführt hat. Derselbe hat die Pilze der verschiedenen Leguminosen in Reinculturen gezüchtet und verwendet letztere zum Impfen des Saatguts, um auf Böden, wo die betreffenden Leguminosen nicht recht gedeihen, hohe und sichere Ernten zu erzwingen. Die Höchster Farbwerke stellen diese Reinculturen dar und bringen sie zu mäfsigen Preisen in den Handel.

Das Verhältnifs der Pflanzennährstoffe zu einander hat Hellriegel durch verschiedene Versuche zu erforschen gesucht. Die eine Reihe der Versuche erhielt bei gleichen Mengen Stickstoff und Phosphorsäure viel bis wenig, resp. kein Kali und es zeigte sich ein Sinken des Gesammtertrages, und dafs die Entwickelung der Körner (Hafer) bei Verringerung der Kalimengen immer schlechter wurde, ja sie blieb schliefslich so weit zurück, dafs die Pflanze gar keine Körner mehr ansetzte und kaum einer Haferpflanze ähnlich war. Die andere Reihe wurde mit Phosphorsäure,

---

[1]) Journ. f. Landw. 1894, S. 42, 69—124. — [2]) Deutsche landw. Presse 1895, Nr. 6, 8, 10, 11, 12. — [3]) Magdeb. Ztg. 1894, Nr. 285.

Kali und abnehmenden Mengen Stickstoff angesetzt. Das Resultat ergab, dafs 1. der Gesammtertrag zurückgeht, und 2. die Körner schwerer werden. Hiermit hängt eine Beobachtung zusammen, welche schon Nobbe seiner Zeit gemacht und Hellriegel fortgesetzt hat, dafs nämlich bei Kalimangel von der Pflanze keine Stärke gebildet werden kann und zwar weder von Getreide noch von Hackfrüchten. Auf einem Acker mit Kalimangel wird daher das Getreidekorn und die Kartoffel stärkearm, die Zuckerrübe aber, welche noch weiter Stärke in Zucker verwandelt, zuckerarm sein müssen. Die Zellen sind dann statt mit Zucker mit Wasser ausgefüllt, die Blätter aber üppig entwickelt. Analysirt man solche Pflanzen, so findet man, dafs auch in ihnen nur wenig Kali vorhanden ist.

In einem Bericht über die „Umwandlung eines fast absolut sterilen Bodens in einen die üppigsten Ernten hervorbringenden Ackerboden" giebt Pageot [1]) eine vergleichende Studie über die Wirkung der Phosphorsäure in ihren verschiedenen Formen. Es handelte sich um einen sauren Moorboden mit aufserordentlich geringen Mengen Phosphorsäure und Kalk. Die ersten Versuche stellte er mit Thomasmehl an und erhielt keine nennenswerthe Erfolge; Rohphosphate ergaben gleich ungünstige Resultate, dagegen gelang es durch Superphosphat, den bis dahin werthlosen, sterilen Boden in einen äufserst ertragsfähigen Ackerboden zu verwandeln.

Ueber die Wirkung der Phosphorsäure in verschiedenen Düngemitteln stellte Märcker (Jahresber. d. Versuchsstation Halle 1894) Versuche an.

Die Phosphorsäure des Scheideschlammes der Zuckerfabriken wirkte im ersten Jahre schwach, dagegen konnte bei der zweiten Feldfrucht, nachdem der Aetzkalk im Boden gebunden worden war, eine sehr gute Wirksamkeit beobachtet werden. — Die Untersuchungen über die Wirkungen der Thomasschlacke nach der Citratlöslichkeit über Phosphorsäure ergaben, dafs die Thomasphosphatmehle, welche die gröfsten Mengen citratlöslicher Phosphorsäure enthalten, nicht allein die gröfsten Erträge bei der ersten Feldfrucht lieferten, sondern auch eine entsprechend bessere Nachwirkung zeigten. — Ueber die Resultate der Feldversuche mit Kalirohsalzen bei Zuckerrüben ist an anderer Stelle schon berichtet worden (siehe Zuckerfabrikation).

Eine bessere Verwerthung der menschlichen Abfallstoffe zu Düngzwecken in concentrirterer Form ist von verschiedenen Seiten angestrebt worden. Düngungsversuche mit Augsburger Poudrette (Fäcaldünger) haben Zweifler und Seeligmüller [2]) ausgeführt.

---

[1]) Journ. d'agr. prat. 2, Nr. 36, 334—337, 1895. — [2]) Mitthl. d. deutsch. landw. Gesellschaft 1895, Stück 7.

Als Resultat derselben ergab sich, dafs mit wenig Ausnahmen durch diese Art Düngung sehr beträchtliche Mehrerträge erzielt wurden, die einem sehr hohen Reingewinn entsprachen. — In verschiedenen Städten Englands erfolgt eine möglichst ausgedehnte Verwerthung der Abfälle, nach der Angabe von Brookman[1]), durch Tonnenabfuhr, Verbrennung des Mülls und Benutzung der dabei erzeugten Wärme zur Trocknung von Fäcalien und Concentration des Harns. Auch Rawson und Smithson[2]) empfehlen eine ähnliche Behandlung und Nutzbarmachung des städtischen Abfalles; ihre Anlage, welche sich bei gröfseren Versuchen gut bewährt hat, functionirt übrigens vollständig selbstthätig. Der Dünger soll mit gutem Erfolg auf Gras und für Gartenland verwandt worden sein.

Thierproduction.

(Ernährung des Thieres.)

Um zu prüfen, in wieweit Eiweifs bei der Ernährung des Menschen durch Kohlehydrate ersetzt werden kann, stellte Ritter[3]) einige Versuche mit zwei Menschen an. Die in grofsen Mengen gereichten Kohlehydrate erzielten nur eine Eiweifsersparnifs von ca. 20 g pro Tag. Die Versuche ergaben, dafs es möglich ist, den Körper mit weniger als 118 g täglicher Eiweifszufuhr (das von Voit gefundene Kostmafs) im Stickstoffgleichgewicht zu erhalten, dafs dagegen das Eiweifs durch Fett und Kohlehydrate nicht unter allen Umständen ersetzt werden kann. — Nach den Beobachtungen Demuth's[4]) „über die bei der Ernährung des Menschen nöthige Eiweifsmenge“ in Verbindung mit dem guten Allgemeinbefinden, sowie der körperlichen Leistungsfähigkeit der betreffenden Personen, ergiebt sich, dafs jede Nahrung, deren Eiweifsgehalt unter 90 g ist, auch wenn sie den nöthigen Wärmewerth besitzt, nicht im Stande ist, dauernd das Wohlbefinden und die Leistungsfähigkeit eines mittleren Arbeiters von 70 kg zu erhalten. — Ueber die Fettbildung im thierischen Organismus waren bisher die Ansichten sehr verschieden; während die Einen behaupteten, Fett könnte nur aus Eiweifs gebildet werden, hielten die Anderen daran fest, dafs Fett nur aus eingeführten Fetten, Fettsäuren und Kohlehydraten gebildet werden könnte. In neuerer Zeit haben nun namhafte Gelehrte den Beweis geliefert, dafs für die eigentlichen Fette die Entstehung aus Kohlehydraten und Nahrungsfetten angenommen

---

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 14, 340—343; nach Chem. Centralbl. 2, 57, 1895. — [2]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 12, 997—1003, 1894; nach Chem. Centralbl. 1, 340, 1894. — [3]) Ibid. 1, 592, 1894. — [4]) Centralbl. f. medic. Wissenschaften 1892, Nr. 50, S. 902.

werden müsse; dieser Ansicht Pflüger's und Anderer ist auch Voit, der eifrigste Verfechter der anderen Ansicht, beigetreten. In einer preisgekrönten Schrift „Kritische Geschichte der Lehre von der Fettbildung" hat Selik Soskin[1]) ein klares Bild der Entwickelung der Anschauungen über diesen Gegenstand gegeben.

Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Trinkwassers, je nachdem es ad libitum, oder vor oder nach dem Füttern gegeben wird, auf Ausnutzung des Futters und Stickstoffumsatz waren bisher noch nicht ausgeführt. Gabriel und Weiske[2]) stellten einige diesbezügliche Versuche mit Thieren an und fanden, dafs die verschiedenen Wasseraufnahmen keinen wesentlichen Einflufs auf den Stoffumsatz, die Production etc. ausgeübt hat; die ausgeschiedenen Stickstoffmengen in den verschiedenen Versuchsperioden waren ungefähr dieselben, auch der Fleischansatz liefs keine hervortretenden Unterschiede erkennen. — Andere Fütterungsversuche von Weiske[3]) mit einem kalkarmen aber phosphorsäurereichen Futter ergaben, dafs eine Zugabe von kohlensaurem Kalk einen günstigen Einflufs auf das Wachsthum jüngerer Thiere ausübt. Wird z. B. an noch nicht ganz ausgewachsene Herbivoren Hafer, also ein sogenanntes saures und kalkarmes Futter, verabreicht, dessen Kalkgehalt kaum noch hinreicht, um das Kalkbedürfnifs der Thiere zu decken, so vermag die Beigabe kohlensaurer alkalischer Erden insofern günstig zu wirken, als sie die für Herbivoren schädliche saure Eigenschaft des Futters aufzuheben im Stande ist. Henneberg und Stohmann betonen auch die Nothwendigkeit des phosphorsauren Kalks bei der Ernährung des Thieres; bei Rindvieh berechnet Henneberg für 1000 Pfd. Lebendgewicht 18 g Phosphorsäure und 38 bis 39 g Kalk, bei wachsenden Thieren ist die Menge noch gröfser.

Die herrschenden niedrigen Getreidepreise haben vielfach bei den Landwirthen den Glauben erweckt, es sei jetzt der Augenblick gekommen, das eigene Getreide schroten zu lassen und zu verfüttern, um von dem Zukauf von Kraftfuttermitteln möglichst absehen zu können. Dieser Ansicht tritt Böttcher[4]) entgegen und weist an der Hand einer Tabelle, welche den Gehalt, Preis und die Futterwertheinheiten der gewöhnlichen Futtermittel angiebt, nach, dafs eine verdauliche Futterwertheinheit in den verschiedenen Getreidesorten zur Zeit immer noch erheblich theurer ist, als in den käuflichen Kraftfuttermitteln und es wäre demnach selbst bei den niedrigen Getreidepreisen ein grofser Fehler, wenn die Landwirthe ihre guten Körnerfrüchte verfüttern und von

---

[1]) Journ. f. Landwirthsch. 42, 157—230, 1894. — [2]) Die landw. Versuchs-Stationen 45, 311, 1894. — [3]) Zeitschr. f. Biologie 31, 421, 1894. — [4]) Sächs. landw. Zeitschr. 2, 1895.

dem Zukauf der billigeren Kraftfuttermittel absehen wollten. Ist aber vielleicht in Folge anhaltenden Regens während der Ernte viel Getreide ausgewachsen und dadurch schwer verkäuflich geworden, dann natürlich mufs es in der eigenen Wirthschaft verwerthet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dafs beim Auswachsen ein Theil des Stärkemehles in Dextrin und Zucker verwandelt wird und 10 bis 20 Proc. des Eiweifses in die minderwerthigen Amide zurückgehen. Das ausgewachsene beregnete Getreide wird aufserdem sehr leicht von niederen Organismen (Pilzen) befallen und nimmt in Folge dessen einen widerlich dumpfen Geruch an und kann auf den Gesundheitszustand sehr leicht einen schädlichen Einflufs ausüben. Man mufs daher beim Verfüttern sehr vorsichtig sein, oder, was das Beste ist, durch Dämpfen oder Kochen des Getreides die Krankheit erregenden Organismen zerstören. Wo letzteres nicht gut möglich ist, schlägt Märcker vor, die befallenen Getreidekörner vor dem Verfüttern in Fässern mit 2 procentiger Schwefelsäure zu übergiefsen und sie längere Zeit mit dieser in Berührung zu lassen, um die Mikroorganismen zu zerstören. Die Schwefelsäure kann, um möglichst wenig Kosten zu verursachen, mehrere Male verwendet werden.

Pflanzenproduction.

(Ernährung der Pflanze.)

Die Wirkung des Sonnenlichtes spricht für die Eintheilung in chemische (blaue bis ultraviolette) Strahlen, leuchtende (grüne bis rothe) und Wärmestrahlen (rothe, ultrarothe). Die Assimilation des Kohlenstoffs aus der Kohlensäure seitens der Pflanzen wird von denjenigen leuchtenden Strahlen verrichtet, welche der rothen Hälfte des Sonnenspectrums angehören. Um nun auch den Einflufs der Lichtfarben auf das Productionsvermögen der Pflanzen zu studiren, stellte Wollny [1]) diesbezügliche Versuche an. Zur Versuchsanstellung wurden farbige Gläser gewählt, weil die Zerlegung der Strahlen des Sonnenlichtes mittelst der üblichen Lösungen von Kupferoxydammoniak resp. doppeltchromsaurem Kali im Freien technisch nicht gut durchführbar war. Die zwei Jahre hindurch mit acht verschiedenen Pflanzen ausgeführten Versuche ergaben, dafs das gelbe Licht die höchste Production organischer Substanz seitens der Pflanzen bewirkt hatte; dann folgte das rothe, während das Wachsthum, besonders die Entwickelung der Fortpflanzungsorgane unter dem alleinigen Einflusse des blauen Lichtes aufserordentlich beeinträchtigt war. Abgesehen von dem theoretischen Interesse ergiebt sich aus dem Vorstehenden die Nutzanwendung

[1]) Wollny's Forsch. 17, 317, 1894.

für die Praxis, dafs die Anwendung blauer Gläser für Gewächshäuser verwerflich ist, weil solche Gläser die für die Kohlenstoffassimilation wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes zurückhalten. Aehnliche Beobachtungen wurden von Lockyer[1]) aus England gemeldet. In den Pflanzenhäusern der Royal Gardens in Kew wurde bisher ein Glas verwandt, das durch Kupferoxyd erbsengrün gefärbt war. Durch Untersuchungen war nun festgestellt worden, dafs ungefähr die Hälfte der im Pflanzenleben wirksamen Lichtstrahlen ausgeschieden war. Die zunehmende Verdüsterung des Himmels durch den Rauch Londons, besonders im Winter 1885/86, hatte schon längst den Gedanken nahe gelegt, das grüne Glas abzuschaffen. Ueberall, das Palmenhaus und die Farnhäuser ausgenommen, ist es durch weifses Glas ersetzt worden. Drei Jahre später ist dieses auch in einem Flügel des Hauses für tropische Farne und zwar mit solchem Erfolge versucht worden, dafs 1892 auch ein Theil des anderen Flügels desselben Hauses mit weifsem Glase versehen und das neu erbaute Haus für temperirte Farne ganz weifs eingeglast worden ist. In Zukunft soll nur weifses Glas verwandt werden.

Einen weiteren experimentellen Beitrag zu der Frage: „Vermögen auch Nichtleguminosen freien Stickstoff aufzunehmen?", haben Nobbe und Hiltner[2]) geliefert und zwar ergiebt sich aus den Erntezahlen des Versuches, dafs allein die Leguminosen im Stande waren, den Stickstoff aus der Luft für sich zu verwerthen, denn die drei anderen Pflanzenarten (Senf, Buchweizen, Hafer) sind trotz der Stickstoffzunahme des Bodens verkümmert. Die Erbsen (und jedenfalls alle Bacterienknöllchen tragenden Pflanzen) nehmen also eine vollständig isolirte Stellung in Bezug auf die Stickstoffaufnahme ein. Die drei Nichtleguminosen haben den Stickstoff nicht selbst aufgenommen, welcher zur Bereicherung des Bodens führte, vielmehr sind die Forscher der Meinung, dafs der Vorgang, der zur Stickstoffbereicherung des Bodens führte, in diesem selbst sich vollzieht und weisen auf die Untersuchungen Winogradzky's, Berthelot's u. A. hin, welche dargethan haben, dafs gewisse Bodenbacterien den Stickstoff der Luft zu assimiliren vermögen; ferner nehmen beide an, dafs der solcherweise dem Boden zugeführte Stickstoff nicht direct der Pflanze zu gute kommt, sondern erst nach Verlauf einer gewissen Zeit durch einen Nitrificationsprocefs in eine von den Pflanzen aufnehmbare Form übergeführt wird.

Die Fäden der Wurzelknöllchen von Leguminosen, welche an den Knöllchen der Klee- und Wickenarten reichlich, bei den

[1]) Durch Botan. Centralbl. 62, 367, 1895. — [2]) Landw. Versuchsstat. 45, 155—159, 1894.

Lupinen, Bohnen und bei Serradella nur vereinzelt auftreten oder ganz fehlen, bestehen nach Beyerinck[1]) aus Schleim, welcher die Zellwände der betreffenden Bacterien darstellt. Die Bacterienkörper werden entweder von diesem Schleim ausgestofsen oder bleiben darin eingehüllt, nehmen dann jedoch keine Bacteroidengestalt an.

Rambousek[2]) prüfte die als Saatgut verwandten, angekeimten, und wieder getrockneten Samen von Getreidearten auf ihre Keimfähigkeit und fand, dafs sie zum gröfsten Theil wieder zum Keimen gebracht werden konnten, wenn nur die Wurzelkeime entwickelt waren. Sobald sich aber Federchen, aus denen sich die Blattanlagen entwickeln, gezeigt hatten, so erwiesen sich sämmtliche Körner als keimunfähig. Angekeimte Samenkörner von Leguminosen konnten überhaupt nicht wieder zum Keimen gebracht werden, ebenso zeigten verschimmelte Samen von Halm- und Schotenfrüchten eine ganz bedeutend verminderte Keimkraft. Wendet man also gekeimte Getreidekörner als Saatgut an, so ist damit immer ein Nachtheil für die Entwickelung der aus denselben hervorgehenden Pflanzen verbunden, der dadurch entsteht, dafs ein grofser Theil der zur ersten Ernährung der Pflanze dienenden Stoffe durch die frühere Keimung verbraucht und der neuen sich entwickelnden Pflanze entzogen wird.

Die Gerstenanbauversuche sind im Capitel für Brauerei be schrieben.

---

[1]) Centralbl. f. Bacteriologie 15, 728, 1894. — [2]) Prager landw. Wochenblatt 1895, S. 73.

Metallurgie.

Von

E. F. Dürre.

Allgemeines.

Die Entwickelung der Metallurgie ist im vergangenen Jahre eine durchschnittlich gute gewesen, sowohl in ökonomischer als auch in technischer Beziehung. Eine keineswegs unerhebliche Preisbesserung namentlich in der zweiten Jahreshälfte brachte für einzelne Metalle, z. B. Blei und Eisen, eine seit längerer Zeit ausgebliebene Steigerung der Betriebe neben Verminderung der Bestände, welche Bewegungen zum Theil in das laufende Jahr übergegangen sind.

Bezüglich der Methoden der Fabrikation sind weniger erhebliche Neuerungen als wie immer in Zeiten lebhafteren Betriebes, Verstärkungen der Leistungsfähigkeit durch Sorge für reichliche Materialbeschaffung, sachgemäfse Behandlung der benutzten Hülfsmittel, stete Controle des Betriebes durch wissenschaftliche Untersuchungen zu verzeichnen.

Hand in Hand mit diesen Bestrebungen, die Leistungsfähigkeit des Gewerbes fortdauernd zu erhöhen, gehen die Kämpfe auf social- und tarifpolitischem Gebiete, wo nicht immer, besonders in Deutschland nicht, die wünschenswerthe Rücksicht auf die berechtigten Ansprüche der metallurgischen wie auch anderer Grofsindustrien zur Geltung kommt. Diese Fragen werden täglich wichtiger, weil die Exportfähigkeit eines Landes doch wesentlich seine industrielle Rangstellung begründet und die Exportfähigkeit wiederum von Erleichterungen in der Tarifirung und in Befreiung von lästigen socialpolitischen Mafsnahmen abhängig sein dürfte.

Literatur. Hinsichtlich der literarischen Bethätigung auf dem Gebiete der Metallurgie ist zunächst darauf hinzuweisen, dafs nicht alle die in früheren Berichten erwähnten periodischen Veröffentlichungen weitere Fortsetzung gefunden haben, z. B. die von

Beckert-Duisburg herausgegebenen Berichte über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik (wie bisher mit einem Anhange versehen, welcher die Fortschritte der übrigen metallurgischen Gewerbe behandelt). Die im vorigen Berichte ausgesprochene Hoffnung auf die baldige Einholung der Gegenwart hat sich nicht verwirklicht, da im Laufe des Jahres 1895 aufser dem II. Stücke der Jahrgänge 27 und 28 der ganzen Reihe keine weitere Fortsetzung des Werkes erschienen ist, das Werk Ende 1895 also noch um vier Jahre hinter der Gegenwart zurück ist [1]).

Als ein Theil des umfangreichen Handbuches der chemischen Technologie von Dr. O. Dammer erschien im Vorjahre eine Hüttenkunde von Th. Beckert-Duisburg und Dr. Albano Brand-Charlottenburg, von welchen der erstgenannte Verf. die Hüttenkunde des Eisens auf 160 Seiten, der andere die Einleitung auf 42 Seiten und die Gewinnung der übrigen Metalle auf 537 Seiten bearbeitet hat [2]). Das Buch enthält eine Menge von Thatsachen, darunter auch viel statistisches Material und giebt unter Berücksichtigung vieler Patente etc. einen Ueberblick über frühere und jetzige Methoden. Der Metallgewinnung durch Elektrolyse ist in der Einleitung ein besonderes Stück gewidmet, S. 19 bis 41, das auch allgemeine theoretische Begriffe enthält. Obschon Dr. Brand an verschiedenen Stellen (S. 40 und 41) die unzureichenden Resultate der metallurgischen Elektrolyse zugesteht, gelangt er an anderer Stelle wieder zu günstigeren Aussichten, welche aber z. B. beim Quecksilber etc. auf rein theoretischen Voraussetzungen aufgebaut sind und sich nicht wohl verwirklichen lassen werden.

Eine umfassende Zusammenstellung der verschiedenen, theils in Vorschlag gebrachten, theils vorübergehend ausgeführten, auf die Metallgewinnung abzielenden elektrischen Methoden giebt die zweite Auflage der Elektrometallurgie von Dr. Borchers-Duisburg), in welcher diesmal, um den Gegensatz der jetzigen Hüttenprocesse und der elektrolytischen Methoden recht erkennen zu lassen, auch eine allerdings nicht immer zureichende und wohl auch unwillkürlich gefärbte Darstellung der bis jetzt noch fast ausschliefslich gültigen metallurgischen Methoden bei jedem Metall einleitend zugefügt sind.

Wer wie der Berichterstatter seit 40 Jahren in der Metallurgie praktisch und theoretisch thätig und speciell seit 25 Jahren in einem so vielseitig gestalteten Reviere thätig ist, wie dem Aachener, einschliefslich der benachbarten ausländischen Bezirke, wo Eisen, Zink, Blei, Silber, Gold, Antimon- und kupferhaltige Producte hergestellt werden, und wo keinerlei elektrometallurgische Processe

[1]) Leipzig, Arthur Felix. — [2]) Stuttgart, Ferdinand Enke.

seit dem Scheitern der Marchese'schen Kupfersteinelektrolyse in Stolberg-Münsterbusch mehr existiren — ist berechtigt, vorläufig und unter den gewöhnlichen binnenländischen Betriebsverhältnissen die Existenzmöglichkeit einer Elektrometallurgie um so mehr zu leugnen, als seit mehreren Jahren neuere Versucharbeiten resultatlos geblieben sind, Zink z. B. elektrolytisch und im gröfseren Mafsstabe darzustellen, obschon gerade das jetzige Zinkdarstellungsverfahren keineswegs zu den vollkommensten Methoden der Metallurgie gehört.

Dieser Standpunkt des Berichterstatters hindert ihn aber nicht, das Buch von Borchers als eine gute Grundlage zum Studium des auf dem Gebiete der elektrometallurgischen Methoden Gebotenen zu kennzeichnen, wenn man von einzelnen Rentabilitätsberechnungen und hohen Erwartungen absieht, welche anscheinend aus der Feder der verschiedenen Erfinder und Erfinderlinge stammen.

Einen werthvollen Beitrag für die richtige Würdigung der Rolle, welche die Anwendung der Elektricität im weitesten Bereich der Metallurgie spielen kann und darf, bietet eine Mittheilung von Lohmann (Firma Jul. Pintsch, Berlin) über ein elektrisches Giefsverfahren des russischen Ingenieurs Nik. Slavianoff. Wie der elektrische Tiegelofen (den Siemens übrigens wohl kaum zur Gewinnung strengflüssiger Metalle aus Erzen erfunden hat, sondern in erster Linie zu Legirungs- und anderen Schmelzungen) und das Schweifsverfahren von de Benardos, beruht das Verfahren von Slavianoff auf der Hervorrufung des Lichtbogens, schliefst aber die Verwendung eines Kohlenpols aus, gebraucht also das Metall selbst, das aufgeschmolzen werden soll, als Pol oder Elektrode, während der zu bearbeitende, d. h. zu überschmelzende Metallgegenstand den anderen Pol bildet, wie bisher.

Gegenüber dem de Benardos'schen Verfahren hat das von Slavianoff den Vorzug gröfserer Einfachheit und Unmittelbarkeit der Wirkung, da das zu verwendende Metall vollkommen flüssig von der Metallstange abtropft, die den Pol bildet und die hier allein in Betracht kommenden Flickarbeiten vereinfacht. Selbstredend kann jedes Metall und jede Legirung auf diese Weise behandelt werden, so lange nicht chemische Einflüsse sich geltend machen, welche die metallische Substanz verändern, wie sich dies im elektrischen Tiegelofen bekanntlich gezeigt hat und auch hier beim Aufschmelzen von Gufseisen sich wiederum bemerklich macht.

Durch Regulatoren und Commutatoren hat Slavianoff den Apparat vervollkommnet, doch wird bereitwilligst zugegeben, dafs das Niederschmelzen von Metall theurer wird, als unter gewöhnlichen Umständen, so dafs nur Flick- und Ausbesserungsarbeiten, bei denen mifsrathene, durch Lohnaufwendungen

werthvolle Stücke verwendbar gemacht werden können, nicht aber, wie die Ankündigung des Vortrages vermuthen läfst, eigentliche Giefsarbeiten hier in Betracht kommen.

Es ist eine Bestätigung der Ergebnisse einer früher schon vom amerikanischen Marineamte durchgeführten Untersuchung des Thompson'schen Schweifsverfahrens und nur eminent billige Kraftbeschaffung könne hier etwas daran ändern[1]), vorausgesetzt natürlich, dafs die Schmelzungen ohne nachtheilige Beeinflussungen des zu schmelzenden Metalles vor sich gehen.

Bekanntlich haben sich die Hoffnungen, die an andere elektrische Schmelzapparate geknüpft worden sind, in keiner Weise verwirklicht, obschon die ersten Vorschläge von Wilh. Siemens über 16 Jahre alt sind und die Verhältnisse für die Einführung des Verfahrens in brennstoffarme und wasserkraftreiche Gegenden damals günstiger lagen als jetzt.

Es wird bei der Besprechung der einzelnen Metalle sich noch Gelegenheit bieten, auf diese und andere Aussichten der Elektrometallurgie zurückzukommen.

Von allgemeiner Wichtigkeit für die Metallurgie sind neuerdings abgeschlossene Untersuchungen über den Einflufs der Wärme auf die Festigkeitseigenschaften von Metallen von Prof. M. Rudeloff von der Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt Charlottenburg[2]). Es ist bekannt, dafs seit Jahren ein umfassender Versuchsplan über solche Metalle vorbereitet wird, welche als Material für Dampfleitungsrohre verwendet werden und dabei plötzlichen Inanspruchnahmen ausgesetzt sind, welche, wie einzelne Unfälle auf Kriegs- und Handelsfahrzeugen der Flotte gezeigt haben, üble Folgen haben können. Man will nunmehr dahinterkommen, welche Ziffern bei Dickeberechnungen für durch Hitze beeinflufste Constructionen aus Metall sicher angenommen werden dürfen und hat ein etwas zu ausführliches und daher bei dem rastlosen Vorangehen der Metallindustrie vielleicht bald überholtes Programm aufgestellt.

Die hier angeführten Rudeloff'schen Versuche gehören nun zwar nicht unmittelbar in das Programm hinein, stehen aber immerhin in einem gewissen Zusammenhange damit, da die eine Reihe mit Schweifseisen, Martinstahl, Kupfer, Deltametall und Manganbronze im Auftrage der Kaiserl. Werft in Wilhelmshaven durchgeführt worden ist, während die andere sich nur auf Manganbronze bezieht und im Auftrage des Geh. Raths Heusler in Bonn angestellt wurde.

Die Metallurgie des vorhin genannten Bezirkes von Aachen ist der Gegenstand einer besonderen Studie des Berichterstatters

[1]) Stahl und Eisen 42, 1089. — [2]) Ibid. 623.

in der gelegentlich der 36. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure, Mitte August in Aachen, herausgegebenen Festschrift[1]), S. 211 bis 229.

Hiernach liefert der genannte Bezirk jährlich etwa:

35 000	Tonnen	Roheisen,
180 000	"	Flufseisen (Thomas-),
77 000	"	Phosphatmehl,
30 000	"	Flufseisenfabrikate, zum Theil aus Martinöfen,
40 000	"	Verschiedene Schweifs- und Flufseisenfabrikate, Draht, Nägel, Röhren,
43 572	"	Blei nebst 136 Tonnen Glätte,
104 270	kg	Silber,
30 000	Tonnen	Zink, einschl. Blech,

zu welchen Gewichtsmengen noch eine Masse verarbeiteter Metalle treten, welche aus anderen Bezirken stammen und vielfach zu umfassenden Legirungs- und anderen Arbeiten, z. B. Verzinken, Verbleien u. s. w. verbraucht werden, welche in den gewerbthätigen Nachbarorten Aachens, sowie am Niederrhein und selbst in Westphalen betrieben werden. Der Bezirk findet leider nur einen geringen Theil der nöthigen Rohstoffe in seinem Bereiche vor und mufs namentlich den Bezug von Blei- und Zinkerzen, dann von Gaskohlen und Roheisen in ausgedehntem Mafse benutzen. Das Werk Rothe Erde betreibt bei Esch eine eigene Hochofenanlage mit zureichenden Erzfeldern, andere Werke haben im Auslande eigene Erzgruben und Aufbereitungsanstalten. Ein Vortrag des Berichterstatters vor der Generalversammlung der Fabrikanten feuerfester Steine am 28. Februar in Berlin behandelte die Beanspruchung des feuerfesten Materials im Bereich der hüttenmännischen Processe[2]).

Metallurgie des Eisens.

Was eben hinsichtlich der Lage des Hüttengewerbes im Allgemeinen behauptet wurde, gilt ganz besonders für das Eisen, das ja nach Vorkommen und Verwendung an der Spitze der Metallreihe steht und wohl immer stehen wird.

Eine statistische Zusammenstellung der Hochofenproduction, Einfuhr und Ausfuhr im Zeitraum 1861 bis 1894 ergiebt eine Steigerung der Verhältnisse im Deutschen Reich und Luxemburg in:

1. Hochofenproduction von	751 289	Tonnen	jährlich	auf	5 382 171	Tonnen
2. Einfuhr von	182 016	"	"	"	349 161	"
3. Ausfuhr von	66 206	"	"	"	2 008 758	"

[1]) Gewidmet vom Aachener Bezirksverein Deutscher Ingenieure. In Commission bei R. Barth, 1896. — [2]) Abgedruckt in den Verhandlungen der XV. ordentlichen Generalversammlung. Eigener Verlag.

Daraus folgen nachstehende Steigerungen weiter:

Einheimischer Verbrauch, d. h. 1 + 2 — 3, von 867000 Tonnen jährlich auf . . . . 3722574 „
Derselbe pro Kopf von 25,2 kg jährlich auf . . . . 73,0 kg
Eigene Production pro Kopf von 21,8 kg jährlich auf 105,5 „

Die Nothwendigkeit des Exports geht aus diesen Ziffern deutlich hervor, wenn das Gewerbe in gleichmäfsiger Weiterentfaltung voranschreiten will [1]).

Aehnliches beobachtet man auch in anderen Gegenden, wenn auch in schwächerem Mafse. Die Länder, in denen ein stetes Wachsen der Production nachgewiesen ist, sind aufser Deutschland noch Frankreich, in schwächerem Mafse Belgien und Rufsland, während andere nur geringe Zunahme, Grofsbritannien und Nordamerika sogar eine Abnahme zeigen (bezw. von 11 bis 13 Mill. Tonnen Roheisen und Stahl im Jahre 1890 auf 10 bis 11 Mill. Tonnen im Jahre 1894, während Deutschlands Production von 7 Mill. auf über 8 Mill. Tonnen stieg [2]).

Trotzdem verdient die Entwickelung namentlich der nordamerikanischen Eisenindustrie die fortgesetzte Aufmerksamkeit Deutschlands und Europas überhaupt [3]).

Eine hervorragende Kundgebung über die deutsche Wirthschaftspolitik und ihren Einflufs auf die Eisenindustrie bildet die Festrede von J. W. Beumer auf der Festversammlung des Vereins der Eisenhüttenleute zum 80. Geburtstage des Fürsten Bismarck, Düsseldorf, 31. März 1895 [4]).

Unter den einzelne Bezirke behandelnden Veröffentlichungen sind besonders die nachstehenden zu beachten, welche in der hierzu in erster Linie mafsgebenden Zeitschrift „Stahl und Eisen“ erschienen sind und dort Berücksichtigung gefunden haben:

Die belgische Eisenindustrie 1893 und 1894 [5]).
Brasiliens Eisenindustrie [6]).
Frankreichs Eisenindustrie 1894 [7]).
Spaniens Eisenindustrie [8]).
Eisenindustrie am Congo [9]).
Eisenindustrie in Südrufsland [10]).

Eine umfassende sehr wichtige Studie von Th. Jung-Burbach über die Eisenindustrie an der Saar und Mosel, allerdings wesentlich die Fortschritte der Hochofenindustrie behandelnd, enthält

[1]) Stahl u. Eisen 1895, S. 255, 431, 922. — [2]) The Mineral Industry for 1894, p. 367, New-York; Scientific publish. Co. 1895. — [3]) Statistics of the American and foreign Iron Trades for 1894. Annual Statistical report of the American Iron and Steel. Ass. Philadelphia, No. 261, South fourth Street, besprach Stahl u. Eisen, S. 593. — [4]) Stahl u. Eisen, S. 354. — [5]) Ibid., S. 346. — [6]) Ibid., S. 498. — [7]) Ibid., S. 344. — [8]) Ibid., S. 216. — [9]) Ibid., S. 885. — [10]) Ibid., S. 699, 753.

doch auch allgemeinere Hinweise auf die Gesammtindustrie und ist hier deshalb anzuführen. Es wird auf dieselbe noch näher eingegangen werden [1]).

Neuere Eisenwerke in Japan [2]), welche durch Potter-Chicago im Auftrage der dortigen Regierung entworfen werden und speciell die Schienen- und Panzerplattenfabrikation umfassen sollen, sind errichtet, um von Europa unabhängig zu werden. Die Baukosten sind auf 2,5 bis 10 Millionen Pfd. Sterl. geschätzt, die nöthigenfalls noch überschritten werden, da die Retablirungsarbeiten nach dem letzten Kriege drängen.

Eine höchst interessante neue Eisenhüttenanlage in China hat im vorigen Sommer ihren Betrieb begonnen und sind Nachrichten über dieselbe sowie Producte und Materialien nach Europa gelangt, welche erkennen lassen, wie grofs die noch verborgenen oder unvollkommen ausgebeuteten Mineralschätze des himmlischen Reiches sein mögen, und wie diese und weitere Anlagen, durch strebsame Vicekönige (in diesem Fall Tschang Tschi Tung) angeregt, ein allerdings wenig entwickeltes Absatzgebiet für den europäischen Gewerbefleifs ganz abschneiden dürften. Die Anlage liegt nahe an der Stadt Hankow, in deren Nähe wiederum der Yangtse-kiang vorüberfliefst, welcher die Verbindung mit Shanghai und Hongkong vermittelt. Sie wird als Privatanlage bezeichnet, obschon sie als Gouvernement Iron Works firmirt [3]).

Eine Studie: Étude sur la sidérurgie en Haute Silésie von Alex Gouvy [4]) bringt reichhaltiges Material, das systematisch und nach Betriebszweigen geordnet ist, so dafs eine vergleichende werthvolle Kritik ermöglicht worden ist, die das Buch lesenswerth macht.

Auf dem Gebiete der allgemeinen Kenntnifs des Eisens und allgemein wichtiger Momente im Eisenhüttenbetrieb sind nachstehende Arbeiten wohl zunächst zu erwähnen.

Director Lechner bringt Beobachtungen bei der Verarbeitung von Eisen und Stahl [5]), welche insofern von weitgreifender Bedeutung sind, als Lechner als früherer Kaiserl. deutscher Marinebeamter Gelegenheit hatte, die interessantesten Erfahrungen zu machen. Er berichtet u. a. über die Verarbeitung des Flufseisens von hoher Festigkeit, dessen Einführung als Schiffbau- und Kesselmaterial, doch nur in der Form von Siemens-Martinflufseisen, bereits 1878 der von Siemens gegründeten Steel Co. of Scotland nach langjähriger Arbeit gelungen war. Daraus entstand nach und nach das interessante Verhältnifs von 500000:1300 Register-

[1]) Stahl u. Eisen, S. 617, 656. — [2]) Ibid., S. 261. — [3]) Ibid., S. 439 und Privatmittheilungen. — [4]) Als Sonderabdruck aus dem Bulletin de la société de l'Industrie minérale in St. Etienne b. Theollier et Co. erschienen. — [5]) Stahl u. Eisen 1895, S. 54.

tonnengehalt oder 98:2 zwischen den in Grofsbritannien und Irland einerseits aus Flufseisen, andererseits aus Schweifseisen erbauten Fahrzeugen.

Bei den auch deutscherseits seitens der Kriegsmarine in Angriff genommenen Versuchen kam leider nur schottisches und steyerisches Material zur Verwendung, da die zur Materiallieferung aufgeforderten deutschen Werke die Lieferung hochfesten Eisens abgelehnt hatten, obschon der britische Lloyd nur 44 bis 50,4 kg/qmm bei mindestens 16 Proc. Dehnung für Schiffseisen, 41 bis 44 kg/qmm bei mindestens 20 Proc. Dehnung für das Flufseisen festgesetzt hatte.

Lechner verbreitet sich dann über den Gang der Untersuchungen, der die Veränderungen durch Ausglühen, Härten, in der Blauhitze u. s. w., dann die Eigenschaften des Schweifseisens und des Flufseisens bei schwierigen Formveränderungen verfolgt. Daran schliefst sich die Behandlung und Frage der Schweifsbarkeit des Flufseisens, dann die eintretenden Spannungen in Folge fehlerhafter Behandlung.

Nach Erfahrungen beim Bau der Forthbrücke beleuchtet Lechner noch die Wirkung von rasch sich folgenden Belastungswechseln und gelangt zu dem Schlufs, dafs ein Material von bis 47 kg/qmm Festigkeit nur noch mit 12 kg/qmm zu veranschlagen ist, so dafs bei sechsfacher Sicherheit 2 kg/qmm als zulässige Beanspruchung der Rechnung zu Grunde zu legen ist.

Bemerkungen über den Einflufs von Dehnung und Contraction in Verbindung mit der Gleichmäfsigkeit der Textur beschliefsen die sehr bedeutende Arbeit.

Für die Kenntnifs der Formen des Eisens und Kohlenstoffs im Handelseisen sind Mittheilungen von Georges Charpy nicht ohne Wichtigkeit, welche auf Beobachtungen bei Zugfestigkeitsuntersuchungen mit mehreren hundert Stäben aus Eisen und Stahl und namentlich der Vorzeichnung der Schaulinien für die eintretende Verlängerung beruhen.

Es treten verschiedene Curven auf (Ordinaten gleich Belastung, Abscissen gleich Veränderungen), je nachdem das Versuchsstück ausgeglüht, oder durch Abschrecken bezw. Bearbeitung bei gewöhnlicher Temperatur gehärtet worden war.

Bei dem ausgeglühten Material zeigt sich in der Curve eine plötzliche Verlängerung beim Ueberschreiten der Streckgrenze, welche auf ein Fliefsen des Metalles hinweist, das jedenfalls eine integrale Veränderung hervorrufen mufs, da später die Curve wieder zu steigen beginnt.

Wenn 1. der Anfangspunkt des Fliefsens und 2. der Endpunkt, 3. und 4. zwei andere Punkte bezeichnen, so ist beobachtet worden bei:

1.	— 34,2 kg qmm	0,2 mm	}	auf 100 mm ursprüngliche Länge.
2.	— 34,3 „	2,7 „		
3.	— 35,5 „	4,7 „		
4.	— 41,1 „	6,8 „		

Die Messungen des bleibenden Magnetismus werden, auf der Scala des Galvanometers ausgeführt, bei:

1.	2.	3.	4.
4	11	13,5	14,5

beweisen also eine weitgehende innere Veränderung des Materials durch die Wirkung der Probe selbst [1]).

Unter den literarischen Beiträgen zur Eisenhüttenkunde ist noch die Fortsetzung des sehr interessanten Werkes: „Dr. Ludw. Beck, Geschichte des Eisens" zu erwähnen, von welcher drei Lieferungen 1895 erschienen sind, welche den Abschluſs des 16. und 17. Jahrhunderts und den Anfang des 18. Jahrhunderts enthalten.

Für die Kenntniſs der Entwickelung des Eisenhüttenwesens und der Technologie des Eisens ist das Werk eine unerschöpfliche Fundgrube von Thatsachen und Ueberlieferungen [2]).

Bezüglich der chemischen Untersuchungen und der hierbei angewandten analytischen Methoden ist Nachstehendes zu bemerken.

Die Verbesserung älterer und die Einführung neuerer Methoden zur Eisenuntersuchung sind die steten Ziele der Eisenhüttenlaboratorien geblieben und sind verschiedene Mittheilungen darüber bekannt geworden, wenn auch nicht in solcher Anzahl, wie in den Vorjahren.

Die von Seiten des Vereins deutscher Eisenhüttenleute seit Jahren angeregte und durchgeführte vergleichende Untersuchung aller bekannten Untersuchungsmethoden, ihrer Vorzüge und Fehler, dann die Ermittelung der die beste Gewähr bietenden Ausführungsbedingungen hat wohl segensreich gewirkt, doch bleibt immerhin noch Vieles zu thun, um die gegenseitigen Abweichungen in dem Ergebniſs der an verschiedenen Stellen und von verschiedenen Factoren durchgeführten Ermittelungen zu beseitigen. Die bereits anerkannten Ursachen dieser Abweichungen und Ungenauigkeiten, welche oft äuſserlicher und wirklich gröberer Art sind [3]), sucht man durch entsprechende Vorschriften zu beseitigen und namentlich auf Anwendung einheitlicher Methoden zu dringen. Eine sehr übersichtliche Zusammenstellung alles hierher gehörenden Materials ist durch die V. Internationale Conferenz zur Vereinheitlichung von Bau- und Constructionsmaterialien in Zürich, 9. bis 11. September 1895, veranlaſst worden [4]).

---

[1]) Bearbeitet von Ledebur, Stahl u. Eisen, S. 459. — [2]) Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn, s. a. Stahl u. Eisen, S. 77. — [3]) Bericht 1894 S. 347. — [4]) Stahl und Eisen, S. 923.

Wedding und von Jüptner besprachen daselbst in zwei längeren Vorträgen die vorhandenen Uebelstände, die seither zu ihrer Beseitigung gethanenen Schritte in gröfster Vollständigkeit und die für die Zukunft zu ergreifenden oder doch anzurathenden Mafsregeln zur weiteren Verhütung solcher Vorkommnisse. Wedding hebt dabei den Unterschied zwischen der von ihm besonders vertretenen Eisenprobirkunst und den vollkommen analytischen Methoden hervor und kennzeichnet die gegenseitige Begrenzung der Anwendungsgebiete, während v. Jüptner nach Anführung von zum Theil drastischen, aber auch nicht vollkommen berechtigten Beispielen die Ungenauigkeit der Untersuchungen eines und desselben Gegenstandes des Materials (was für den Stoff der angeführten Hartgufswalze nicht gilt, weil hier zwei verschiedene Eisenarten vorhanden sind) besonders auf die Ursachen der Ungleichheiten eingeht und als solche anführt:

1. Fehler der angewendeten Instrumente;
2. „ der analytischen Methoden;
3. „ der Operationen;
4. persönliche Fehler des Arbeiters;
5. Fehler in den der Analysenberechnung zu Grunde gelegten Atomgewichtszahlen, und
6. Ungleichheit des Probematerials.

Auch Jüptner macht einen Unterschied zwischen Betriebsprobe und präcisen analytischen Methoden, spricht aber nicht zu Gunsten einheitlicher oder der Normalmethoden, die überall, unter allen Umständen und zu allen Zeiten zur Anwendung zu kommen hätten.

Es müsse im Gegentheil jedem Chemiker überlassen bleiben, zu arbeiten, wie er es am besten hält, und müsse jedenfalls den Fortschritten der Wissenschaft stets Rechnung getragen werden.

Dagegen wird gewünscht, dafs für jede Bestimmung mehrere Methoden aufgestellt und deren gegenseitiges Werthverhältnifs ermittelt würde.

Diese Methoden sollten als einheitliche Methoden beim Vergleich der von jedem Chemiker benutzten bezw. neu auftauchenden Methoden dienen und müfsten auf jeden Fall dann benutzt werden, wenn Differenzen zwischen verschiedenen Laboratorien aufzuklären sind.

Zur besseren Berücksichtigung der wissenschaftlichen Fortschritte auf dem Gebiete der Analyse hätten die in Anregung gebrachten oder schon vorhandenen Commissionen die im Laufe der Zeit neu auftretenden Methoden von Fall zu Fall in den Kreis ihrer Untersuchungen einzubeziehen [1]).

[1]) Stahl und Eisen, S. 988 u. 1040.

Allgemeines über Eisenerze.

Mit der oben gekennzeichneten Nothwendigkeit, die Hervorbringung des Eisens durch Anstreben allseitiger Ausfuhrverbindungen zu unterstützen und zu erweitern, hängt selbstverständlich auch die Sorge für geeignetes Rohmaterial innig zusammen und wird für manche Bezirke zu einer wichtigen Frage.

Nachdem die grofsen Flufseisenbetriebe überall Productionen von 200 000 Tonnen erreicht und zum Theil überschritten haben, vielfach oder vorherrschend in unmittelbarer Verbindung mit den Hochöfen, nachdem ferner der basische oder Thomasprocefs nahezu Alleinherrscher geworden ist, mufste die Materialfrage sich immer mehr zuspitzen und zur allseitigen Untersuchung der natürlichen Hülfsmittel, d. h. in erster Linie der Erze, führen.

Es zeigte sich dabei, dafs eigentlich sehr wenige Bezirke im Besitze nachhaltiger, den jetzigen Verbrauchsansprüchen gewachsener Lagerstätten von hinlänglicher Reinheit sich befanden und dafs noch seltener günstige Transportverhältnisse Lagerstätten und Verbrauchs- oder Verarbeitungsorte verbanden.

Das gilt besonders für Deutschland und das mitteleuropäische Eisengewerbe überhaupt, welches mit Ausnahme vereinzelter Unternehmungen vorwiegend auf die als „Minette“ bekannten jurassischen Eisenerze von Lothringen und Luxemburg angewiesen erscheint, welche hinlänglich phosphorreich sind, um für die Ausführung des basischen Verfahrens die günstigsten Verhältnisse zu gewähren.

Gegen diese und ähnliche, vor 1880 als minderwerthig betrachteten Erze stehen alle anderen Lagerstätten, selbst die altberühmten, weit zurück, da sie einerseits nicht genug zu liefern vermögen und andererseits zu phosphorarm sind. Die sonst noch vorhandenen vereinzelten Lagerstätten, welche wohl genügten, einen kleinen Betrieb zu unterhalten, haben keinen Werth mehr, namentlich, wenn sie zu weit von den Kohlenrevieren liegen.

Die Transportmöglichkeit ist selbst da eine beschränkte, wo kein Staatsmonopol die Eisenbahnen mehr in fiscalischem als gemeinnützlichem Interesse ausbeutet, und nur die Wasserwege bieten noch die Möglichkeit, grofse Entfernungen zu überwinden.

Durch diese Sachlage allein ist es erklärlich, dafs im heutigen Eisenhüttenbetriebe der Schwerpunkt immer mehr nach der ökonomischen Seite verschoben worden ist, und die Technik mehr und mehr sich bemüht, örtliche und äufserliche Ungunst durch Vereinfachung und Steigerung des Betriebes auszugleichen.

Hauptsache und Grundlage bleibt aber immer die Aufsuchung und Sicherung ausgiebigster Erzvorräthe für Bezirke, die, wie der niederrheinisch-westphälische, im Besitz unermefslicher Kohlenvorräthe sind, aber nur wenige Procente ihres Erzbedarfes selbst haben.

Immer mehr macht sich die Nothwendigkeit geltend, entweder Erze billig nach dem Kohlenrevier oder Koks billig nach dem Erzreviere zu schaffen, und es entstehen zwei Situationen, je nachdem die Erze reich oder arm sind.

Bei reichen Erzen, die zudem vorherrschend mit Wasserfracht anzuliefern sind, wird es angemessen sein, das Erz nach dem Kohlenreviere zu fahren, denn es sind dann pro Tonne Roheisen weniger als zwei Tonnen Erz zu fahren, wenn die Erze über 50 Proc. haben, während der Transport einer Tonne Koks und mehr nach dem Erzreviere und die Rückkehr der gewonnenen Tonnen Roheisen leicht eine gröfsere Frachtauslage ergeben würde [1]).

Bei armen Erzen mit wenig mehr als 30 Proc. Eisen steht dagegen die Sache so, dafs, die Nothwendigkeit des Rücktransportes von Roheisen nach dem Kohlenreviere überhaupt vorausgesetzt, der Transport einer Tonne Koks nach dem Erzreviere und die Rückreise der erzeugten Tonne Roheisen sich günstiger stellen, als die Fahrt von den nothwendigen drei Tonnen Erz nach dem Erzreviere.

Nur eine durchaus unberechtigte, verschiedene Tarifirung von Erz- und Brennstofftransporten könnte hieran etwas ändern.

Dagegen tritt noch ein in der neueren Entwickelung des Eisenhüttenwesens begründeter Umstand günstig für die Verlegung der Roheisenerzeugung nach den Erzrevieren auf, der den Erztransport noch ungünstiger erscheinen läfst.

Es ist dies die mehr und mehr um sich greifende directe Ueberführung des flüssigen Hochofenproductes in Flufseisen und in Halb- oder Fertigproducte. Dadurch wird es möglich, den Gasüberschufs der Hochöfen, der durch Verbesserungen in der Entnahme der Gase aber stetig wächst, für den Kraftbedarf der Converter und Walzwerke zu verwenden und den Bedarf an anderweitiger Kesselkohle auf das Aeufserste zu beschränken. —

Berichte über einzelne Erzbezirke, namentlich solche, welche die deutsche Eisenindustrie interessiren, finden sich vielfach in der Literatur und betreffen theils die eigentlichen Lagerungs- und Betriebsverhältnisse, theils den Umfang der Ausbeutung.

Es mögen folgende Anführungen genügen:

Bilbaoer Erz (Ausfuhr) [2]).

Cubas Erzausfuhr [3]).

Eisenerze der Mittelmeerstaaten, u. a. der Provinzen Murcia, Almeria, Malaga, Sevilla, Huelva, sowie der Orte und Gebirge Mozata, Sierra Eumedio, Sierra de Bedal, Sierra Alhamilla, endlich von Tunis, Algier und Elba. Von A. P. Wilson [4]).

---

[1]) Vergl. auch Stahl und Eisen, S. 217, 283. — [2]) Ibid., S. 553. — [3]) Ibid., S. 346. — [4]) Ibid., S. 21—28.

Eisenerzablagerungen in Schweden und Norwegen und ihre Bedeutung für die deutsche Eisenindustrie. Von W. Tiemann [1]).

Eine leider etwas polemisch gefärbte Besprechung der Erzförderung und Roheisenerzeugung im Grofsherzogthum Luxemburg hinsichtlich ihrer Zunahme 1868 bis 1894 sucht nachzuweisen, dafs die Zugehörigkeit Luxemburgs zum Zollvereine dem letzteren, speciell der westdeutschen Eisenindustrie, Schaden brächte, da die zollfreie Stahleinfuhr nach Deutschland bis 1894 über 300 000 Tonnen betragen habe, was einem Zollausfalle von über 8 000 000 Mark entspräche.

Den Gesammtgewinn Luxemburgs berechnet Lürmann auf rund 270 Mill. Mark, der dem Ländchen noch bis 1912 gewährt werden soll [2]).

Eine Widerlegung in Broschürenform erfolgte später.

Wegen der noch immer wiederkehrenden Unsicherheit und Ungenauigkeit der Probenahmen aus umfangreicheren Erzvorräthen bedient man sich verschiedener Kunstgriffe, die eine eingehende Würdigung im schwedischen Technologenvereine zu Stockholm gefunden haben, wobei sich Dahlerus, Nordström, Åkerblom und Pettersson betheiligten, welche Gelegenheit gehabt hatten, die verschiedenartigsten Wege zur Erreichung ihrer Ziele zu betreten [3]).

Die immer wichtiger werdenden Gellivaraerze aus Skandinavien erfahren von verschiedenen Seiten ausführliche Besprechungen [4]).

Bei der so beschaffenen Sachlage der Eisenerzfrage, bei der weitgehendsten Ausbildung der Transport- und Tarifverhältnisse ist es nicht auffallend, wenn Versuche, Erze zu verbessern und dadurch bestimmte Lagerstätten überhaupt zu gesteigerter Verwendung zu bringen, vereinzelt auftreten; ebensowenig aber erscheint es zweifelhaft, dafs im Wettbewerb derartige Versuche erfolglos bleiben müssen gegen die Industrie der Grofsbezirke.

Die Verwendung mulmiger oder pulveriger Materialien, z. B. des sogenannten purple ore [5]), ist ja bekanntlich nur in engen Grenzen möglich. Der Hochofen kann unter den jetzigen Winddruckverhältnissen noch weniger als früher davon verwerthen und man sucht allenthalben nach einem Wege, dieses wichtige und werthvolle Nebenproduct der Schwefelsäurefabrikation besser, d. h. in vollem Umfange auszunutzen. Es sollen Versuche der Verschmelzung im Gange, andere in Vorbereitung sein und sollen bereits günstige technische Resultate erhalten worden sein. Jeden-

---

[1]) Stahl und Eisen, S. 217. — [2]) Ibid., S. 305. Vereinzelte Verhältnisse der luxemburgischen Eisenerzlagerstätten, z. B. Kayl und Bachthal, werden noch besprochen ibid., S. 45. — [3]) Ibid., S. 247. — [4]) Ibid., S. 349, 424. — [5]) So nennt man die Rückstände von der Kupferextraction aus den kupferhaltigen Pyritabbränden der Schwefelsäurefabrikation.

falls wird es sich darum handeln, das Material zu binden und dann zu reduciren. Eine früher angeregte Idee, aus dem purple ore Eisenschwämme zu machen und diese als Fällmittel bei der Entkupferung der Kiesabbrände zu verwerthen, scheint nicht zur vollen Ausführung gelangt zu sein.

Ein Verfahren, das purple ore zu binden und die Herstellung von gröfseren Stücken, die im Hochofen nicht gleich wieder auseinanderfallen, wenn sie in die Wärmesphäre der austretenden Gichtgase gelangen, zu versuchen, würde im Fall des Gelingens Erfolg haben, da man solche Agglomerate einfach nur der Hochofenbeschickung zuzusetzen haben würde.

Ob ein neuerdings in Vorschlag gebrachtes Einbinden der pulverigen Erze und dergleichen (purple ore) unter Verwendung der gemahlenen Hochofenschlacke die Lösung bringen wird[1]), mufs dahingestellt bleiben. Nach der Fassung der Beschreibung scheint der Erfinder die cementbildenden Bestandtheile mancher Hochofenschlacken zur Bindung benutzen zu wollen, denn er mahlt das Erz mit Hochofenschlacke und gegebenenfalls noch mit Kalk und Thonerde in feuchtem Zustande, formt Steine und trocknet dieselben zu harter cementartiger Masse.

Ein ähnliches Verfahren schliefst ein Patent von Dr. Fr. Wüst in Duisburg ein, welches besonders die Kiesabbrände berücksichtigt[2]). Man ist auch der Verschmelzung dieser Abfälle der chemischen Grofsindustrie nahe getreten, doch verlautet bis jetzt nichts Bestimmtes über etwaige Resultate in gröfserem Mafsstabe. Jedenfalls würden eigenartige Ofenconstructionen erforderlich sein, um die Aufgabe glatt und im Sinne der gewöhnlichen Eisenverwerthung zu lösen.

Erzverarbeitung und Hochofenbetrieb einschliefslich Kokerei.

Auch auf diesem Gebiet hat wesentlich nur die Betriebsintensität eine Aenderung, d. h. eine Steigerung erfahren, während die Einzelheiten des Baues und der Constructionen erhebliche Neuerungen nicht aufweisen. Die Vergröfserung der Apparate ist allerdings jetzt bis 25 m und darüber gediehen und die gleichzeitig geschehene Steigerung der Höhe uud Capacität der Winderhitzer giebt den Anlagen ein ganz anderes Aussehen, welches sich noch durch die bereits früher erwähnte directe Convertirung und die dadurch bedingten Einrichtungen zur fortwährenden Entnahme des Roheisens unter gelegentlicher Mischung der Abstiche und die dadurch geschehene Ausgleichung der verschiedenen Beschaffenheit

[1]) Patent von W. Thomlinson No. 80278 vom 18. Juli 1894, Stahl und Eisen, S. 428. — [2]) Stahl und Eisen, S. 878.

des Hochofenproducts geändert hat. Die bei einzelnen Werken eingeführte Verwendung des Gichtgasüberschusses zur Dampferzeugung und zur Kraftgewinnung für den Betrieb der angeschlossenen Stahlwerke hat eine Zusammenlegung der Dampfkesselanlagen zur weiteren Folge, in deren Nähe eventuell noch die etwaigen elektrischen Centralen zur Vermittelung des Antriebes der Vollendmaschinen und kleineren Transportanstalten etc. Platz finden müssen.

Die gemachten Fortschritte bezw. die eingetretenen Veränderungen sind in zwei umfangreicheren Arbeiten niedergelegt, welche im Jahre 1895 erschienen sind und einerseits eine allgemeine Berichterstattung über die Fortschritte des deutschen Hochofenbetriebs seit 1882 (in welchem Jahre von der gleichen Stelle aus der damalige Zustand der Hochofenindustrie in Deutschland in ebenmäfsiger Weise dargelegt wurde), dann eine Sonderbesprechung des Hochofenbetriebes in einem der wichtigsten deutschen Bezirke, dem der Saar (unter Einschliefsung des benachbarten Luxemburger und Lothringer Bezirks) geben.

Die erstgenannte Arbeit besteht in der Wiedergabe einer Reihe von Vorträgen vor dem Verein deutscher Eisenhüttenleute in der Hauptversammlung zu Düsseldorf am 13. Januar d. J.

Eingeleitet durch den Vereinssecretär E. Schrödter, wurden zuerst die technischen Fortschritte im Allgemeinen, durch van Vloten dann die Fortschritte in Oberschlesien durch Boecker, endlich der Zustand der Darstellung von Thomas- und Bessemereisen durch Schilling, von Puddel-, Stahl- und Spiegeleisen durch Weinlig, schliefslich von Giefsereiroheisen durch Müller ausführlich geschildert. Die Roheisenerzeugung der Erde hat sich nach der Einleitung von über 21 Mill. Tonnen im Jahre 1882 auf nahezu 27 Mill. Tonnen nur gesteigert, doch haben die einzelnen Bezirke in ungleicher Weise an dieser Steigerung theilgenommen, denn es betrugen die Productionen in Tausenden von Tonnen:

	1862	1872	1882	1892
Für England	4007	6812	8582	6817
„ Deutschland	706	1988	3381	4937
„ Frankreich	1053	1218	2033	2023
„ Belgien	353	656	727	753
„ Oesterreich-Ungarn . . .	354	460	612	940
„ Rufsland	212	399	470	920
„ Schweden	235	340	399	485
„ Italien	3	24	25	13
„ Spanien	35	56	90	247
„ Uebriges Europa	30	40	40	50
Summe von Europa . .	6988	11 993	16 359	17 185
für die Vereinigten Staaten . .	714	2 589	4 697	9 304
für die sonstigen Länder der Erde	100	100	100	300
	7802	14 682	21 156	26 789

Man sieht, dafs Deutschland, 1862 an der 4. Stelle stehend, jetzt an die 3. gerückt ist und dafs die englische Eisenindustrie heute von der nordamerikanischen um fast 50 Proc. übertroffen wird, welche im Jahre 1862 die deutsche Production um nur 8000 Tonnen übertraf. Bemerkenswerth ist der Rückgang der englischen Roheisenproduction von dem Maximum im Jahre 1882/83 trotz einer Aufwärtsbewegung in den Jahren 1880 bis 1889 zu einer unter der in den Jahren 1892/93 selbst rasch zurückgegangenen Leistung der nordamerikanischen Union bleibenden Leistung.

Weitere statistische Angaben und graphische Darstellungen der Einleitung von Schroeder betreffen die Vertheilung der deutschen Roheisenerzeugung auf die verschiedenen Bezirke, dann die Antheile der verschiedenen Sorten an der Production, und zu erwähnen ist noch eine graphische Darstellung der Roheisenjahresproduction der Erde 1892 in der Art, dafs dieselbe als cylindrische oder stangenförmige Masse von 30 m Durchmesser gedacht ist. Ihre Länge oder Höhe beträgt dann 5073 m (für Deutschland allein 975 m) und läfst den Kölner Dom und den Eiffelthurm als Kinderspielzeuge neben sich erscheinen!!!

Unter allen Sorten und Bezirken ist es das Thomasroheisen, sowie die dasselbe vorzugsweise liefernden Bezirke, welche den gröfsten Aufschwung in der Production genommen haben, wenn auch in anderen Bezirken ebenfalls eine starke Zunahme an Thomaseisen, am Niederrhein und in Westfalen beispielsweise von 192732 Tonnen auf 954528 Tonnen in 10 Jahren stattgefunden hat.

Am Schlufs der Einleitung wird natürlich der Zukunft und damit den wünschenswerthen Aenderungen der Tarifirung gedacht [1]).

Aus den übrigen Berichten ist zu entnehmen, dafs die Fortschritte bei der Roheisenerzeugung bestehen:

1. in der Vergröfserung der Hochöfen sowie besseren Construction derselben,
2. in der stärkeren Erhitzung des Windes, was als der wohl wichtigste Punkt bezeichnet wird,
3. in der besseren Construction der Gebläsemaschinen und der besseren Ausnutzung der Hochofengase,
4. in besseren Transportanlagen.

van Vloten, indem er diese Punkte aufzählt, bemerkt hinsichtlich des ersteren, dafs die gewöhnliche Höhe der Oefen heute 20 bis 22 m, der gröfste Durchmesser etwa 6 m, der Rauminhalt etwa 400 cbm beträgt. Es wird auf die Unmöglichkeit hingewiesen, gröfsere Dimensionen zu benutzen, da die einheimischen

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 107.

Koks durchweg, selbst in Westphalen, nicht die Festigkeit einzelner englischer und amerikanischer Koks haben, und ein ärmeres Erzgemisch sowie die Beschaffenheit einzelner Erze sich dem ebenfalls entgegenstellt.

Trotzdem sind die Productionen gewachsen und ein grofser Ofen producirt jetzt 80 bis 100 Tonnen graues Giefsereieisen oder 100 bis 160, oft noch mehr, weifses Roheisen.

Die Hochofenschächte, im Allgemeinen schlanker profilirt, mit steilerer Rast als früher, werden vielfach frei, ohne Blechmäntel aufgestellt und nur mit Reifen umlegt. Bei dem feuerfesten Ausbau nimmt man mit Vorliebe hoch thonerdehaltige Steine (im Schacht 36 bis 38 Proc., für Boden, Rast und Gestell vielfach 41- bis 44 procenthaltig). Die von Burgers zuerst eingeführten Kohlenstoffsteine haben keinen allgemeinen Erfolg gehabt. Interessant ist es, dafs man beim Format der Steine allmählich herunter und auf kleinere Formate gekommen ist.

Hinsichtlich der Gasfänge und Aufzugsvorrichtungen besteht wenig Uebereinstimmung. Während in England und Amerika der Parry'sche Trichter mit seitlichem Abzug allgemein im Gebrauch ist und bestimmte Regeln für seine Abmessungen und Verhältnisse bestehen, findet man auf jedem deutschen Werke eine andere Combination, wobei aber das Centralrohr eine bestimmte Rolle spielt. Bei der Besprechung der Gasfänger und Gichteneinrichtungen überhaupt kommen die von Lürmann und Steffen unabhängig von einander ausgedachten teleskopischen oder Stopfbüchsenanschlüsse zwischen Schacht und Gichteinrichtung zur Sprache und Darstellung, welche das Wachsen der Kernschächte unschädlich machen sollen. Auch die Kühlungen, meist in Verbindung mit den neuerdings beliebten Gestellpanzerungen, combinirt mit der Anordnung von Arbeitsbühnen in gewisser Höhe über der Sohle, sind kräftiger und wirksamer geworden.

Einen grofsen Fortschritt haben seit 1882 die Construction und der Betrieb der Winderhitzer gemacht, unter denen jetzt der Cowper mit 700 bis 800° Temperaturleistung die Oberhand hat. Rücksichtlich der hierbei eingetretenen Koksersparnifs macht van Vloten die interessante Angabe, dafs das Gelingen der Windtemperatursteigerung von 450 bis 700° eine Ersparnifs von 200 bis 300 kg Koks pro Tonne Roheisen einbringe, obschon diese Ersparnifs schwer festzustellen sei.

Die verschiedenen Veränderungen an den Apparaten betreffen mehr die Einzelheiten als den Kern der Sache; der Feuerschacht, die Steinzüge, die Wechsel-Ventile, alles ist etwas reichlicher, bequemer und beweglicher geworden. Ein Hochofen erfordert jetzt 3 Cowper, wenn 700° sicher erzielt werden sollen und auf zwei Hochöfen ist ein Reserveapparat zu rechnen. Je staubreiner

die Gase sind, um so besser functioniren die Apparate, weshalb sehr viel auch für die Gasreinigung geschieht, welche mit verschiedenen Hülfseinrichtungen arbeitet.

Der Gebläsebau und besonders der Uebergang zu den Verbundmaschinen ist ebenfalls vortheilhaft für die Betriebsverhältnisse gewesen und hat der deutsche Maschinenbau sehr gute Leistungen aufzuweisen. Es giebt Maschinen mit 30 bis 45 Touren, die einen Hochofen allein versorgen und vielfach machte sich das Bestreben in steigendem Maſse bemerkbar, jedem Hochofen seine eigene Maschine zu geben, um ihn ganz nach Bedarf bedienen zu können, was bei gemeinsamer Windleitung nicht geht.

Für die Verwendung der Hochofengase sind jetzt vielfach lange Vorfeuerungen bei den Kesseln üblich, um jedes Nachheizen mit Lockfeuer ganz zu vermeiden. Diese Vorfeuer, u. A. von Lürmann construirt und erbaut, bezwecken eine möglichst vollkommene Entzündung und Verbrennung der Gase. Rücksichtlich der erleichterten Transporteinrichtungen weist van Vloten besonders auf die in den letzten Jahren vielfach gebauten unterfahrbaren Vorrathsräume oder Taschen hin, die Raum und Zeit sparen.

Besondere Mittheilungen machen im Anschluſs hieran und an die Discussionen: Boecker über das Hochofengewerbe in Oberschlesien, Schilling über die Herstellung des zum Convertiren bestimmten Roheisens sowohl saurer als basischer Verarbeitung.

Hiernach haben die für den Markt in dem Minettebezirk hergestellten zwei Thomasroheisensorten nachstehende mittlere Zusammensetzung in Procenten:

	Marke MM	Marke OM
Schwefel	0,05 bis 0,1	0,15
Silicium	0,5 „ 1,0	0,5 bis 1,5
Mangan	1,3 „ 1,6	0,3 „ 0,9
Phosphor	1,7 „ 1,8	1,0 „ 1,8
Kohlenstoff	3,7 „ 3,9	3,2 „ 3,7

Nach Besprechung verschiedener Kosten- und Frachtverhältnisse kommt Schilling auch auf die schon berichtete Materialbeschaffung zu sprechen und bringt viele Beweise für die wachsende Schwierigkeit bei derselben; hinsichtlich der schwedischen Erze berührt er namentlich das Verhalten im Hochofen.

Im Abdruck der Verhandlungen der Sitzung folgen noch die Wortlaute der nicht mehr vorgetragenen Mittheilungen von Weinlig über den Stand der Fabrikation von Puddel-, Stahl- und Spiegeleisen, von Müller über die Lage der Gieſsereiroheisendarstellung, so daſs ein umfassendes und sehr bedeutsames Material für die Beurtheilung des jetzigen Standes des Hochofenbetriebes geboten ist.

Das groſsartige Bild, welches diese Mittheilungen gewähren, wird ergänzt durch die schon angeführte längere Mittheilung von

Th. Jung, Hochofendirector in Burbach, über die Roheisenindustrie an der Saar und Mosel[1]), worin er näher auf Lageverhältnisse, Anordnung und Bau der dortigen Hochofenanlagen, dann aber auch auf Betriebsverhältnisse eingeht, welche ja in dem betreffenden Bezirke in mancher Hinsicht als sehr gute bezeichnet werden können.

In Bezug auf die sonst zum Hochofen gehörigen Betriebszweige der Anlagen ist hinsichtlich der Koksfabrikation zu bemerken, dafs bei derselben immer mehr die Destillatgewinnung Platz greift, neben ausgiebiger Kraftgewinnung und Ausnutzung des Gasheizwerthes. Manche Werke verkoken nur deshalb selbst, weil sie diese Ausnutzung nöthig haben.

Gegenüber den früheren zahlreichen aber fruchtlosen Versuchen, Torf bezw. Torfkohle zum Hochofenbetrieb zu verwenden, ferner gegenüber der allgemein vorausgesetzten Unreinheit des Torfroheisens, dann der allseitig bestätigten Unhaltbarkeit, d. h. Zerdrückbarkeit der Destillationsrückstände des Torfs im Schachtofen, mufs ein auf breitester Grundlage aufgebauter Plan eines Hochofenbetriebes mit Koks aus Prefstorf in Irland Aufsehen erregen[2]).

Eine grofse Gesellschaft mit 2400000 Mk. Capital will es unternehmen, Torfkoksroheisen auf einer zu dem Zweck zu errichtenden Eisenhütte zu erblasen und zu dem Zweck nach einem Patent von Oswald Rose die Erzeugung von Torfkoksbriketts, besser wohl verkokte Prefstorfziegel, unter Gewinnung von Ammoniak, Essigsäure, Naphta etc. in gröfserem Umfange zu betreiben. Dabei spielt noch ein anderes Patent von Byrom mit (No. 3310, 1888), das auf die Verwendung der Hochofengichtgase zur Verkokung, d. h. zur Heizung der Rose'schen Retorten abzielt (hoffentlich erst, nachdem der für den Hochofenbetrieb nothwendige Dampf gemacht und der Wind gewärmt worden ist).

Das gewählte und erworbene Gelände (etwa 450 ha) liegt hinsichtlich der Verbindungen angeblich günstig (selbstverständlich!) und schliefst später die Eisenhütte ein. Von den Erzen ist nicht die Rede, ebensowenig von Torflagern, wohl aber von Schürfrecht, so dafs man annehmen mufs, beides sei vorhanden und die Vermuthung gestattet ist, dafs es sich um im Torf auftretende Rasenerze handle, da die Bauxitlagerstätten doch wohl zu entfernt sein dürften.

Dazu pafst allerdings die Behauptung schlecht, das Torfkoksroheisen käme dem schwedischen Holzkohlenroheisen sehr nahe und liefse sich zu Hufstäben und Nageleisen gut verarbeiten.

---

[1]) Vortrag im Pfalz.-Saarbr.-Bezirks-Verein. Zeitschr. des Vereins D. Ing. S. 679, 705. Stahl und Eisen, S. 617. — [2]) Stahl und Eisen, S. 483.

Man will jährlich

26250 Tonnen Briketts (10547 Tonnen für den Hochofen, den Rest zum Verkauf),
800 „ Ammoniumsulfat,
220 „ Calciumacetat,
408,5 cbm (90000 Gallonen) Naphta (?)

gewinnen und nach einer Aufstellung des Ing. Rose jr. 8 Proc. Dividende für das oben genannte Capital herausschlagen.

Ohne ein Urtheil über das Verhalten der Koksbriketts im Hochofenbetrieb zu wagen und die erhoffte Qualität des Roheisens für sicher erreichbar zu halten, kann doch jeder derartig erneute Versuch, auch die leichteren Brennstoffe jüngerer Herkunft in den Kreis der Eisenfabrikation einzuführen, mit Antheilnahme begrüfst werden.

Darstellung des schmiedbaren Eisens.

Unter den hierher gehörigen Producten des Eisenhüttenbetriebes steht mehr und mehr das Flufseisen im Vordergrunde, während das Schweifseisen, mag es hergestellt werden, wie es will, nur noch ausnahmsweise und nur mit Hülfe einer sehr durchdachten Einrichtung der sparsamsten Krafterzeugung durch die Ofenabhitze zur Production beiträgt.

Aufser bei ganz vereinzelt nur noch vorkommender Voreingenommenheit gegen die Verwendung des Flufseisens im Maschinen-, Kessel-, Eisenbahn- und Hochbau geben nur bestimmte Verwendungen noch zur Bevorzugung des Schweifseisens Veranlassung, und auch von diesen wenigen Fällen kann man sagen, dafs die Tage ihres Vorhandenseins gezählt sind.

Die Herstellungsmethoden sowohl in Convertern als in Herdöfen sind so sehr vervollkommnet und in der Leistung gesteigert worden, dafs einmal alle gröfseren nnd umfangreicheren Aufgaben nur noch im Converter-Flufseisen ihre Lösung finden und dafs für vereinzelte schwierigere Verwendungen der Herdofenprocefs, den Siemens-Martin zuerst angewandt, an Stelle des anderen Verfahrens tritt und den weitgehendsten Ansprüchen genügt, z. B. im Schiffsbau und in der Herstellung von Dampfkesseln.

Ueber die Methoden selbst ist wenig Neues zu berichten; nur das mag angeführt werden, dafs alle Converter bis auf verschwindende Minderheiten basisch betrieben werden, dafs auch beim Herdofen das basische Verfahren fast universell geworden ist, was ganz natürlich mit der Beschaffenheit des Schrotts zusammenhängt, der in diesen Apparaten sich zusammenfindet und der von jeder beliebigen Zusammensetzung ist oder sein kann.

Auch die Construction und die Einrichtung der Apparate hat nur unwesentliche Aenderungen erfahren, wogegen die Verhält-

nisse der Gaserzeugung und Regeneration den Einflufs verschiedener Anregungen zeigen.

Zunächst ist anzuführen, dafs man bestrebt gewesen ist, die Leistungen quantitativ zu steigern, indem man mit dem Gewichte der Ladungen und mit der Gröfse der Oefen so weit stieg, als es die sonstigen Verhältnisse eines jeden Werkes gestatteten. Demnächst arbeitete man unverdrossen an der Verbesserung der Feuerungsanlagen weiter, um den pyrometrischen Effect der Oefen zu steigern und die Schmelzzeit der Ladungen thunlichst abzukürzen. Gasdarstellung und Regenerationsapparate (Wärmespeicher) waren weitere Gegenstände der Sorgfalt und Bemühungen seitens der Technik, ebenso die Gufsanlagen und Ladevorrichtungen, bei welchen letzteren, wie bei manchen Hülfsarbeiten der Flufseisenwerke, auch der elektrische Antrieb ins Auge gefafst wurde.

Sonst sind erhebliche Neuerungen nicht zu verzeichnen, wogegen manche Dinge weitere Durchbildung erfahren haben und besonders bestimmte theoretische Einzelheiten untersucht und auch stellenweise aufgeklärt wurden.

So wurden, um nur eins anzuführen, Versuche über das magnetische Verhalten des Eisens gemacht, wenn dasselbe verschieden beansprucht wird, und fanden die Untersuchenden R. Siedek und C. Pompe, dafs

1) während der Einwirkung eines magnetischen Stromes eintretende Erschütterungen den Magnetismus eines Stabes vermehren;

2) durch Erschütterungen der permanente Magnetismus eines Stabes vermindert wird;

3) durch Torsion der permanente Magnetismus eines Stabes abnimmt.

Der Grundgedanke hierbei war, mittelst der Messung der eingetretenen magnetischen Veränderung einen Mafsstab für die einwirkende Kraft zu gewinnen; es ist aber anscheinend nicht gelungen, für das Verhältnifs zwischen mechanischer Einwirkung und magnetischem Zustand einen bestimmten Ausdruck zu finden [1]).

Ueber andere Untersuchungen ist schon vorher berichtet worden.

Bezüglich der Darstellungsprocesse selbst ist nichts Wesentliches geändert; nur ist, wie schon gesagt, das Zurückweichen des Puddelprocesses gegen die Converterprocesse immer augenfälliger und merklicher, so dafs in manchen Bezirken derselbe ganz verschwunden ist oder nur vereinzelt betrieben wird.

Dafs dennoch Bemerkungen über denselben den Weg in die Presse finden, beweisen verschiedene Aeufserungen über einen Versuch, direct vom Hochofen zu puddeln, d. h. den Einschmelzprocefs

---

[1]) Nach den Verhandlungen des Oesterr. Architekten- und Ingenieurvereins in Stahl u. Eisen, S. 342.

des Roheisens zu eliminiren. Dieser Versuch wurde in gröſserem Maſsstabe auf einem belgischen Hüttenwerke (Bonehill zu Hourpes) ausgeführt und ergab insofern günstige Resultate, als die Zeit des Puddelns von $1^1/_2$ Stunden früher, auf 45 bis 50 Minuten, also um 40 bis 45 Minuten (der Dauer des früheren Einschmelzens auf dem Herde) sich ermäſsigt hat. Auſserdem zeigte sich eine erhebliche Verminderung des Abbrandes, sowie des Kohlenverbrauchs und ermäſsigte sich dadurch der Gestehungspreis der Luppen um 1 Franc pro 100 kg, was, auf das Fertigeisen bezogen, 1,25 Francs macht.

Die Leistungsfähigkeit eines Ofens wurde dadurch auf 5500 kg Luppen in 24 Stunden gesteigert, während sie im alten Ofen nur 3200 kg war.

Die anfänglich gehegten Bedenken hinsichtlich der Haltbarkeit der Herde gegenüber dem sehr heiſs eintretenden Eisen scheinen ebenfalls gehoben zu sein und es wird dem Werke in Hourpes eine solche Einrichtung gegeben, daſs die ganze Hochofenproduction, 100 Tonnen täglich, verarbeitet werden kann.

Ob nun selbst im Becken von Charleroi, einer der Heimstätten des Puddelbetriebes, wo aber jetzt in zwei und mehr groſsen Werken Fluſseisen direct vom Hochofen basisch convertirt wird, das Verfahren gegen den Thomasproceſs wird bestehen können, ist zweifelhaft, obschon die u. a. von Ing. Laduron in der Gazette de Charleroi veröffentlichten Einzelheiten gewisse Vortheile dem alten Verfahren gegenüber deutlich erkennen lassen. Auch ein deutscher Fachgenosse, der Leiter eines Werkes, das selbst noch puddelt, äuſsert sich günstig über das Verfahren, macht aber doch einige Ausstellungen in Betreff der angeblich sehr groſsen Brennstoffersparniſs, von welcher er die vermuthlich nothwendig werdenden Kesselkohlen des Schweiſswerkes abzieht [1]).

Die Kohlungsprocesse für Fluſseisen (vgl. Bericht 1892, S. 299 ff.) haben sich, namentlich für harte Sorten, weiter eingebürgert und sind in ihren gegenseitigen Vorzügen mehr gewürdigt worden. Meyer in Düdelingen hat sein Patent (74819 vom 18. November 1892) durch einen Zusatz erweitert, wonach auſser den bereits geschützten Kohlenziegeln auch ein inniges Gemisch von Calciumhydroxyd und fein pulverisirten Koks oder Kohlen in Pulverform, gegebenenfalls mit Umhüllung, zu dem Fluſseisen gegeben wird.

Eine gute vergleichende Darstellung der verschiedenen Kohlungsmethoden, ihrer chronologischen und sonstigen Reihenfolge und ihrer Unterscheidungsmerkmale hat Wedding bearbeitet und veröffentlicht, aus der man genau den Gegensatz der Methoden und ihre Tragweite beurtheilen kann [2]).

---

[1]) Stahl u. Eisen, S. 395 u. 539. — [2]) Ibid., S. 426, 570.

Neben den Converterprocessen, deren Verbreitung seit dem Erlöschen der Thomas'schen Patente aufserordentlich zugenommen hat, haben sich auch die anderen Flufseisendarstellungsprocesse kräftig weiter entwickelt und ausgedehnt.

Namentlich haben sich die Sätze der Martinbetriebe fortdauernd gesteigert und sind stellenweise auf 25 Tonnen gesteigert worden. Das Schönwälder'sche Princip mit getheilten Regenerationskammern (Bericht 1892, S. 298) scheint sich bewährt zu haben und sind nach demselben ebenfalls sehr grofse Apparate im Betriebe, z. B. in Dillingen a. d. Saar.

Ueberall werden geblasene Generatoren angewandt und besonders die Wärmeübertragung an die Verbrennungsluft gefördert, während die an das viel heifsere Gas mehr zurücktritt.

Auch in Bezug auf Ofenbau und Constructionen, z. B. der Vertheilungsklappen und Ventile, sind allerlei Neuerungen bekannt geworden, welche Beachtung verdienen.

Für Martinbetriebe kann möglicher Weise ein E. Bertrand und O. Thiel patentirtes Verfahren (Nr. 80275 vom 3. Juni 1894) wichtig werden, welches auf dem Grundsatze getrennter Behandlung der verschiedenen Eisensorten einer Charge und darauf folgender Mischung und Vollendung beruht.

Mehrere am besten etagenartig angeordnete Oefen unternehmen die Entkohlung, Entsilicirung, Entphosphorung u. s. w. und geben dann ihre Ladungen an einen tiefer gelegenen Ofen ab. Die Idee ist an sich originell, führt aber unzweifelhaft zu gröfserem Wärmeverbrauch, da ja jeder Ladungsbestandtheil nach einander zwei Oefen passirt, die doch warm sein müssen [1]).

Ein sehr interessanter und wichtiger Zweig der Stahlfabrikation ist Gegenstand einer besonderen Studie Ledebur's geworden, welche über Darstellung von Werkzeugstahl auf steyrischen und niederösterreichischen Werken nach eigener Anschauung berichtet. Die Arbeit enthält phototypische Ansichten verschiedener Werke, sowie Zeichnungen einzelner, besonders origineller Apparate, unter denen ein mit Braunkohlengas und daneben noch mit condensirtem Theer geheizter Siemensofen zur Vorwärmung der Blöcke wohl obenan steht. Auch Analysen aus dem Betriebe, sowie der Producte, werden, allerdings unter gewissen Vorbehalten, mitgetheilt [2]).

Was die Bearbeitung und Formgebung des schmiedbaren Eisens anbelangt, so sind auch hier erhebliche Fortschritte zu verzeichnen, ohne dafs gerade auffällige Neuerungen zu Tagen träten. Besonders fällt eine allgemeine Bewegung in der Krafterzeugungs- und Verwendungsfrage auf, d. h. man studirt unablässig die Mittel und Wege, vorhandene Kräfte besser und sparsamer auszunutzen.

---

[1]) Stahl und Eisen, S. 427. — [2]) Ibid., S. 1.

Der schon berührte Gasüberschufs bei den Hochöfen hat einerseits zur Dampferzeugung für die anstofsenden Walzwerke etc. geführt, theils erzeugt man elektrische Energie daraus, welche zum Antriebe kleiner Maschinen des Betriebes dient. Ein luxemburgisches Hochofenwerk betreibt z. B. 500pferdekräftige dynamoelektrische Maschinen mit Gasdampf und leitet die gewonnenen Ströme nach den eigenen Erzförderungen, um dort zahllose Arbeitsmaschinen- und Transportvorrichtungen zu bewegen.

Auch auf die Vervollkommnung der grofsen Betriebsmaschinen verwendet man immer mehr Sorgfalt und kann in dieser Beziehung auf eine Reihe von Neuvorrichtungen hingewiesen werden, von denen nur ein Typus herausgegriffen werden mag, eine grofse Blockwalze, welche die an erster Stelle stehende Firma Gebr. Klein-Dahlbruch für die Union zu Dortmund gebaut hat und die sich durch vorzügliche Ausführung auszeichnet[1]). Auch andere Werke haben von derselben Firma Maschinen und Walzwerke bezogen, die ebenso gut functioniren.

Specialfabrikationsmethoden, z. B. das Kettenwalzen von Klatte und das Mannesmannrohrwalzen haben zum Theil weitere Anwendung und Entwickelung gefunden, auch sind einige zusätzliche Erfindungen gemacht worden, die auch Patentschutz gefunden, deren Bewährung aber abzuwarten ist.

Die Drahtfabrikation und das damit verbundene Gewerbe (Nagel- und Stifteherstellung) hat in alter Weise weiter gearbeitet, ohne dafs erhebliche Neuerungen zu verzeichnen gewesen wären. Die vor einem Decennium und weiter zurückgelegene Zeit grofser und intensiver Erfinderthätigkeit hat einer gröfseren Ruhe und sichereren Würdigung des Bewährten Platz gemacht und vereinzelte Versuche und Anregungen scheinen besondere Erfolge nicht gehabt zu haben.

In einer Mittheilung von Wedding wird u. A. ein elektrisches Verfahren zum Blankglühen des Drahtes besprochen, welches der Firma H. A. und W. Dresler in Creuzthal patentirt ist[2]). Das Verfahren bezweckt einerseits das Blankglühen des Drahtes, d. h. das Glühen ohne Oxydation oder Glühspanbildung, und andererseits die Entfernung des bereits am Walzdraht haftenden Glühspans und würde daher die gröfste Bedeutung erlangen, da es, das Gelingen auch in ökonomischer Hinsicht natürlich vorausgesetzt, die die seitherige, sowohl kostspielige als wegen der Belästigung der Nachbarn lästige Säurebeize überflüssig machen kann.

Bekanntlich zielten ja die meisten der älteren Erfindungen im Bereiche der Drahtindustrie mehr oder weniger auf die Er-

[1]) Stahl und Eisen, S. 93. — [2]) D. R.-P. 77986 vom 18. Juli 1893, ausgeg. 22. November 1894.

reichung desselben Zieles hin. Wer, wie der Ref., wiederholt Gelegenheit genommen, sich mit Grofsproducenten in dem Drahtgewerbe gerade über die Fluth derartiger Patente zu unterhalten, mufste die Ueberzeugung gewinnen, dafs aus dieser Fluth von Patenten etc. kaum eines praktische Bedeutung erlangt hat.

Es wäre daher im Interesse der betheiligten Industrie, die eine sehr bedeutende ist [in Nordamerika, einem früheren Hauptabsatzgebiete Deutschlands, z. B. allein stieg die Herstellung von Drahtmaterial (wire rods) von 279769 Tons (zu 2240 Pfd.) auf 673402 Tons [1])], zu wünschen, dafs dies neue elektrische Verfahren, ungleich anderen ähnlicher Art, die Erwartungen erfüllte, mit denen dasselbe empfangen worden zu sein scheint.

Die Ausführung geschieht ähnlich wie bei dem Lagrange-Hoho'schen Verfahren, nur continuirlich, indem der Draht, von einer Rolle auf die andere gehaspelt, ein Salzwasserbad passirt und durch eine Gleitrolle mit der Kathode des Kreises in Verbindung gesetzt werden kann.

Die Anode wird durch ein auf dem Boden des Gefäfses befindliches Bleiblech, oder durch das Bleifutter des Behälters gebildet und der Draht geräth, so weit er eingetaucht ist, in helles Glühen, welches selbstredend durch eingeschaltete Widerstandsapparate der zu gewinnenden Erfahrung gemäfs geregelt werden kann und wird. Beim Austreten passirt der Draht noch ein in einem offenen Cylinder, der etwas in das Salzwasser eintaucht, enthaltenes Oel- oder Talgbad, um die nochmalige Oxydation abzuschneiden. Es ist unzweifelhaft, dafs, wenn es möglich ist, rasch zu arbeiten, d. h. wenn die Zeit des Glühens ohne Schaden für den Erfolg beschränkt werden kann, das Verfahren sich bezahlt machen wird. Jedenfalls hat man es mit Vorschlägen zu thun, welche, ungleich den von Theoretikern und Erfindern so oft der Industrie dargebotenen [2]), eine genauere Kenntnifs der Anforderungen an ein Ersatzverfahren umständlicher, aber bewährter Processe verrathen und deshalb Anspruch auf ernstliche Beachtung haben [3]).

Die sonstigen Verbesserungen in der Drahtherstellung beziehen sich zum Theil auf Blankglühen, Härten, den Bau von Glühöfen, Haspeln, Trommeln etc. [4]), auf welchem Gebiete man bereits früher sehr fruchtbar war.

Es ist interessant, dafs man in der Praxis wenig mehr von den vor bald 20 Jahren Aufsehen machenden und zahlreiche Nachahmungen, wenn nicht Umgehungen hervorrufenden automa-

---

[1]) Mineral Industry, p. 365. — [2]) Z. B. das Verfahren von Holland, Stahl u. Eisen, S. 1018. — [3]) Stahl und Eisen, S. 195. — [4]) Ibid., S. 96, 161, 253, 336, 379.

tischen oder mit Selbstführungen des Drahtes arbeitenden Drahtwalzwerken hört. Die leistungsfähigsten Anstalten dieses Betriebes legen entschieden den Schwerpunkt in die Ausbildung der Walzwerkanlage und hinlängliche Trennung der einzelnen Walzen etc.

Die Virtuosität der Arbeiter spielt auch hier eine sehr grofse Rolle, besonders der Einstecker.

Die Schutzvorrichtungen haben in Folge des Unfallversicherungsgesetzes gerade bei diesem etwas gefährlichen Betriebe eine sehr grofse Durchbildung erfahren, allerdings nicht gerade zum finanziellen Vortheil der Werke.

Brennstoffe und anorganisch-chemische Technik.

Von

C. Häufsermann.

I. Brennstoffe.

Pyrometrie und Calorimetrie. Im Laufe der letzten Jahre hat sich in der Technik vielfach das Bedürfnifs nach einem genauen und zugleich handlichen Instrument zur Bestimmung höherer Temperaturen, wie sie namentlich im Hüttenbetrieb und in den keramischen Industrien vorkommen, geltend gemacht. — Unter den bekannten Pyrometern entspricht nun nach den Mittheilungen von Holborn und Wien[1]) das ursprünglich von Le Chatelier angegebene, aus Platin gegen eine Platinrhodiumlegirung bestehende Thermoelement den weitgehendsten Anforderungen an Genauigkeit und erweist sich in dieser Hinsicht insbesondere dem elektrischen Widerstandspyrometer von Siemens überlegen, welches in seiner von Braun verbesserten Form da und dort zur Controle des Hochofenganges etc. benutzt wird. Nachdem es weiterhin der Firma Kaiser und Schmidt in Berlin gelungen ist, ein Galvanometer zu construiren, auf dessen Scala die Temperatur direct abgelesen werden kann, so dürfte das thermoelektrische Pyrometer sich rasch allgemeiner einführen und in der Folge dem Techniker im Laboratorium wie im Betrieb wichtige Dienste leisten[2]).

Neue Constructionen von Pyrometern oder Thermometern sind im verflossenen Berichtsjahre nicht bekannt geworden, indem das kürzlich von Raikow[3]) vorgeschlagene, für einzelne Zwecke zweifellos recht brauchbare Spiralthermometer nach einer Notiz

[1]) Annal. Phys. Chem. 56, S. 360. — [2]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1896, S. 101; ferner: Thonindustrie-Zeitung 1895, S. 803, 805. — [3]) Chemiker-Zeitung 1895, S. 1788. D. R.-P. 82 367 vom 26. Jan. 1895.

von H. Schiff[1]) bereits im 17. Jahrhundert in Florenz im Gebrauch gewesen ist.

In Bezug auf Apparate zur Heizwerthbestimmung verdient erwähnt zu werden, dafs Carpenter[2]) das F. Fischer'sche Verbrennungscalorimeter wesentlich modificirt und, so viel sich an Hand der Zeichnung beurtheilen läfst, auch wohl verbessert hat. Der Unterschied gegenüber der ursprünglichen Form des Calorimeters besteht im Wesentlichen darin, dafs die Verbrennungskammer in dem Wassergefäfs solide befestigt ist und von unten her mit der elektrisch zu zündenden Brennstoffprobe beschickt wird. Dadurch vereinfacht sich die Handhabung des Apparates namentlich für den Fall, dafs eine gröfsere Anzahl von Heizwerthbestimmungen nach einander auszuführen ist.

Zu dem in letzter Zeit wiederholt aufgetauchten Vorschlag, Brennstoffe, insbesondere Steinkohle, nur nach Mafsgabe ihres auf calorimetrischem Wege zu ermittelnden Energieinhalts zu bewerthen, glaubt Referent bemerken zu müssen, dafs ein diesbezügliches Vorgehen nach seiner Ansicht weder dem Käufer noch dem Verkäufer Nutzen bringen würde. Für die Beurtheilung des Werthes einer Kohle kommt eben in der Regel nicht nur ihr Heizwerth, sondern auch ihr Verhalten in der Hitze, die Leicht- bezw. Strengflüssigkeit ihrer Schlacken etc. in Betracht und würde sich die ausschliefsliche Bewerthung auf Grund ihres Energieinhalts in sehr vielen Fällen ernstlich rächen. Dieses gilt insbesondere für Kohle, welche zum Betrieb bestimmter Generatortypen dienen soll; aber auch für Dampfkesselfeuerungen verschiedener Constructionen ist die Beschaffenheit der Kohle keineswegs belanglos. In der Praxis wird man deshalb so lange an dem seither üblichen Usus festhalten müssen, als nicht alle Feuerungsanlagen nach einer und derselben Schablone gebaut sind.

Ebenso wenig wie die Brennstoffe dürfen auch die Explosivstoffe einseitig beurtheilt werden, indem für die Brauchbarkeit dieser Substanzen zu verschiedenen Zwecken neben ihrem Gehalt an potentieller Energie auch die Geschwindigkeit, mit welcher die Auslösung dieser Energie erfolgt, entscheidend ist.

Steinkohlen. Wie Hegener auf der 35. Jahresversammlung Deutscher Gas- und Wasserfachmänner mitgetheilt hat, ist die Production an Steinkohlen speciell in Westphalen gegenwärtig in aufserordentlichem Wachsthum begriffen. Sie betrug im Jahre 1893 über 38 Millionen Tons, während in der gleichen Zeit im Saarrevier 5 Millionen, in Oberschlesien 17 Millionen Tons und in Niederschlesien 3 Millionen Tons gefördert wurden. Neuerdings ist nun

---

[1]) Chem.-Ztg. S. 2273, s. auch ferner 1896, S. 19. — [2]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1895, S. 1478.

auch bei Diedolshausen im Kreise Colmar ein, wie es scheint, sehr mächtiges Lager von Anthracitkohlen aufgeschlossen worden. Es steht zu hoffen, dafs die Ausbeutung desselben schon in Bälde in Angriff genommen und dafs die elsässische Industrie, welche ihren Kohlenbedarf bislang vorwiegend aus dem Saarrevier gedeckt hat, hiervon erheblichen Nutzen haben wird.

Um der Selbstentzündung von Kohlen insbesondere auf Schiffen vorzubeugen, sind mehrere neue Vorschläge gemacht worden. Der eine derselben gipfelt darin, dafs in dem Laderaum dauernd ein Vacuum unterhalten und so die Sauerstoffabsorption, wenn nicht gänzlich verhindert, doch sehr erschwert wird [1]; der andere bezweckt, die eingelagerten Kohlen mit einem Hauch von Ammoniumcarbonat in der Weise zu überziehen, dafs man in dem betreffenden Raum zunächst eine kohlensäurereiche Atmosphäre herstellt und dann Ammoniakgas einführt [2]. Es ist vorherzusehen, dafs weder die eine noch die andere der vorgeschlagenen Mafsnahmen den erstrebten Zweck mit Sicherheit erreichen läfst, während dagegen das von M. Richter angegebene Verfahren zur Verhütung der Selbstentzündung flüssiger Kohlenwasserstoffe sich bereits als recht brauchbar erwiesen hat [3].

Ueber die Beziehungen zwischen Schmelzbarkeit und Zusammensetzung der Steinkohlenschlacken sind von Prost [4] Untersuchungen angestellt worden, aus welchen hervorgeht, dafs diejenigen Schlacken am schwersten schmelzen, welche auf 32 bis 34 Proc. Thonerde 46 bis 50 Proc. Kieselsäure enthalten und dafs mit abnehmendem Thonerde- und steigendem Erdalkaligehalt die Schmelzbarkeit zunimmt.

Schliefslich ist noch zu berichten, dafs die in der Literatur zerstreuten Abhandlungen über die chemischen Vorgänge bei der Verkokung und über die Zusammensetzung der verschiedenen Kokssorten von O. Simmersbach in einer selbständigen, durch eigene Arbeiten erweiterten Schrift zusammengestellt worden sind, welche unter dem Titel: Grundlagen der Koks-Chemie im Verlag von J. Springer-Berlin erschienen ist.

Braunkohle. Die Verarbeitung der Braunkohle und der bituminösen Schiefer auf Mineralöle und auf Paraffin einschliefslich der Fabrikation der Paraffinkerzen und des Oelgases ist mit besonderer Berücksichtigung der sächsisch-thüringischen Verhält-

[1] Schoerke, D. R.-P. 81007 vom 4. Juli 1893. — [2] Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingen. 1895, S. 1120. — [3] D. R.-P. 83048 vom 14. October 1893. Das Richter'sche Verfahren bezweckt die auf Reibungselektricität zurückzuführende Selbstentzündung des zum Waschen wollener Stoffe benutzten Benzins zu verhüten und besteht darin, dafs dem Waschmittel die Lösung eines fettsauren Salzes zugesetzt wird. Vergl. Jahrbuch 3, 530 f. — [4] Monit. scientifique de Dr. Quesneville 1895 (9), S. 560.

nisse sehr eingehend von W. Scheithauer geschildert worden [1]). In der Einleitung zu diesem Werke hat C. Engler einen geschichtlichen Rückblick auf die Entwickelung dieses Industriezweiges gegeben, während einzelne Fortschritte auf diesem Specialgebiet von Fiebelkorn [2]) besprochen wurden. Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers sind von Fr. Heusler wie von Döbner geliefert worden [3]). Der erstgenannte Forscher hat aus den unter 180° siedenden Antheilen Paraffine, Naphtene, Kohlenwasserstoffe der aromatischen und der Aethylenreihe, Thiophene, Ketone und Nitrile abgeschieden [4]); dem letzteren ist dagegen der Nachweis von Chinolin in den höher siedenden Partien geglückt. Mit der Frage nach der Schädlichkeit der beim Schweelereibetrieb abfallenden lästigen Producte (Gase und Abwasser) beschäftigt sich ein Artikel der Chemiker-Zeitung [5]), ohne dafs sich aber hieraus allgemeine Gesichtspunkte entnehmen liefsen.

Torf. Nachdem frühere Versuche, aus Torf eine compacte, für metallurgische Zwecke geeignete Kohle herzustellen, im Allgemeinen keine befriedigende Resultate ergeben hatten, ist es neuerdings der Internationalen Gesellschaft für Torfverwerthung in Oldenburg gelungen, bei Benutzung der in der Braunkohlenschweelerei gebräuchlichen Schachtöfen mit Glockeneinsatz ein aschenarmes, von Schwefel und Phosphor fast freies Product zu erzielen, welches die Holzkohle in fast allen Fällen zu ersetzen vermag [6]). Weniger erfolgreich sind dagegen bis jetzt die Bestrebungen, die in der Torfmasse enthaltenen Pflanzenfasern auf mechanischem Wege zu isoliren und in der Papierfabrikation zu Gute zu machen [7]).

Holz. Die praktische Durchführung des an sich nahe liegenden Gedankens, die in den Holzschneidereien massenhaft abfallenden, aber nur theilweise verwerthbaren Sägespäne zu brikettiren, ist bisher an den zu hohen Kosten der hierzu vorgeschlagenen Bindemittel gescheitert. Wie jetzt Heimsoth [8]) gezeigt hat, lassen sich die Späne aller gerbsäurefreien Hölzer ohne jeden fremden Zusatz

[1]) Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins etc. Friedr. Vieweg und Sohn. 1895. — [2]) Chemische Industrie 1895, S. 342. — [3]) Vergleiche auch Capitel Theer- und Farbenchemie. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 488. — [5]) Chem.-Ztg. 1895, S. 2251. — [6]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1896, S. 61. Nach Ansicht des Referenten giebt es nur einen rationellen Modus der Torfverwerthung. Derselbe besteht darin, dafs man den Torf an den Fundstätten selbst zur Erzeugung von elektrischer Energie benutzt und diese dann nach den eventuell entfernt liegenden Industriebezirken leitet. Auch in England wird neuerdings Prefstorf verkokt. Stahl und Eisen 1895, S. 438. — [7]) M. M. Rotten. D. R.-P. 83 332 vom 28. März 1895. — [8]) D. R.-P. 74 511 vom 5. Aug. 1892. Auch die Rückstände von der Farbholzextractfabrikation werden neuerdings vielfach in Brikettform gebracht.

zu transportfähigen Briketts formen, wenn man sie im getrockneten und erhitzten Zustande einem mäfsig starken Drucke aussetzt. Das leicht entzündliche, mit lebhafter Flamme und mit Hinterlassung sehr geringer Aschenmengen verbrennende Material eignet sich namentlich zum Hausbrand und hat sich bereits an mehreren Orten eingeführt.

Rost- und Staubfeuerung. Wie aus den Mittheilungen von W. Hempel[1]) und aus den von C. Jaufs[2]) veröffentlichten Versuchs- und Betriebsergebnissen von Dampfkesseln aufs Neue hervorgeht, läfst sich auch mittelst Plan- und Schrägrosten einfacher Construction dauernd ein sehr hoher Nutzeffect erzielen, wenn für rationelle Bedienung Sorge getragen wird. Insbesondere hat Jaufs in überzeugender Weise dargethan, dafs bis 78 Proc. des in der Steinkohle enthaltenen Wärmevorraths in Flammrohrkesseln ohne besondere Schwierigkeit zur Dampferzeugung nutzbar gemacht werden können, und dafs nur bei sehr starker Beanspruchung der Kessel ein wesentlich ungünstigeres Verhältnifs Platz greift.

Ueber die im vorigen Jahrgange erwähnte Kudlitzfeuerung[3]) liegen neuerdings weniger günstige Urtheile vor. Insbesondere wird behauptet, dass sich diese Vorrichtung nur dann thatsächlich nützlich erweise, wenn der Schornstein nicht die erforderliche Zugkraft besitze[4]).

In Bezug auf die Kohlenstaubfeuerung ist zu berichten, dafs Staubfeuer trotz der unläugbaren Vortheile, welche sie in Hinsicht auf Ausnutzung des Brennstoffes und auf Rauchverminderung[5]) bieten, sich bislang nur vereinzelt in die Praxis eingeführt haben[6]). Als Grund hierfür wird einerseits die Schwierigkeit der Herstellung eines feinen Kohlenpulvers, andererseits die starke Aschenablagerung in den Feuerzügen, welche ein häufiges Reinigen erforderlich macht, angeführt.

Eine von B. Kosmann herrührende Beschreibung der gebräuchlichen Staubfeuerungsapparate findet sich in Stahl u. Eisen 1895, S. 235. Hinzuzufügen ist noch, dafs die von A. Borsig in Berlin hergestellte Ruhl'sche Staubfeuerung bei in den Monaten November und December 1895 im Königlichen Opernhause in Berlin angestellten Verdampfungsversuchen sehr befriedigende Resultate ergeben und sich weit vortheilhafter erwiesen hat, als eine mit Stückkohle und Schmelzkoks betriebene Planrostfeuerung an einem Kessel derselben Construction.

---

[1]) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1895, S. 728. — [2]) Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 1895, S. 1483, 1517 siehe auch 1896, S. 53. — [3]) S. 379. — [4]) Zeitschrift d. Vereins Deutscher Ingenieure 1895, S. 1181. — [5]) Eine kritische Beleuchtung der im vorigen Jahrgange S. 381 citirten Arbeit von Schneider über Rauchverminderung findet sich in der Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 1895, S. 215. — [6]) Ibid. 1895, S. 1379.

Generatorgas. Die älteren, zur Dowsongaserzeugung dienenden Apparate leiden hauptsächlich an dem Uebelstande, dafs sie nur bei Verwendung aschenarmer Anthracite gute Resultate liefern. Vor einiger Zeit ist es nun Taylor[1]) gelungen, einen Gaserzeuger zu construiren, welcher sich für die verschiedenartigsten Kohlensorten brauchbar erwiesen hat. Neuerdings wird der Taylor'sche Generator mit einem Röhrenerhitzer nach Fichet u. Heurtey[2]) verbunden, wodurch das in die Kohlen einzublasende Dampf- und Luftgemisch ohne besondere Kosten auf Temperaturen von ca. 400 bis 500° vorgewärmt wird. Da die hierdurch bedingte Oeconomie sehr erheblich ist und da aufserdem die Gasproduction innerhalb sehr weiter Grenzen variirt werden kann, so hat sich diese Combination sehr rasch, insbesondere in Amerika, verbreitet und dort die älteren Apparate fast vollständig verdrängt[3]). Unzweifelhaft stellt der neue Generator einen sehr beachtenswerthen Fortschritt dar und dürfte insbesondere der Verwendung des Mischgases im Hüttenbetriebe erheblichen Vorschub leisten.

Ein weniger günstiges Prognostikon ist dagegen der von Bechem und Post empfohlenen Art der Wassergaserzeugung[4]), welche in dem Einblasen von staubförmigem Wasser in Kohlenfeuer besteht, zu stellen, indem die so bewirkte Gasproduction qualitativ wie quantitativ sehr unregelmässig ist und bedeutende Wärmeverluste bedingt.

Leuchtgas. In Bezug auf die Apparate der Gasfabriken ist zu berichten, dafs das Bestreben vorläufig hauptsächlich dahin geht, den Modus des Chargirens und Entleerens der Retorten zu verbessern. Dem entsprechend erfreuen sich die Oefen mit schief liegenden Retorten einer wachsenden Verbreitung[5]), und in der gleichen Absicht ist neuerdings vorgeschlagen worden[6]), die Retorten senkrecht zu stellen und die Kohle in Staubform continuirlich von oben her einzuführen. Beim Passiren des heifsen Gefäfses soll dann eine momentane Entgasung stattfinden, während die Koks im gefritteten Zustande sich am Boden ansammeln und in geeigneter Weise entfernt werden. Ob sich jedoch dieses Verfahren, dessen Durchführung in der Praxis auf erhebliche Schwierigkeiten stöfst, allgemeiner einzuführen vermag, mufs vorläufig dahin gestellt bleiben.

---

[1]) D. R.-P. 50137 vom 20. März 1889; siehe auch dieses Jahrbuch 1894, S. 346. — [2]) D. R.-P. 74982 vom 30. Mai 1893. — [3]) Bayard, Stahl und Eisen 1894, S. 953; Schmidthammer, Ibid. 1895, S. 65; de Boischevalier, Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingenieure 1894, S. 1319; 1895, S. 26. Ueber die Theorie der Dowsongaserzeugung s. E. Meyer, Ibid. 1895, S. 1523, 1537. — [4]) Ibid. 1895, S. 511. — [5]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1895, S. 531. — [6]) Friedeberg, D. R.-P. 81954 v. 27. Nov. 1894.

Die Frage nach den rationellsten Mitteln zur Carburirung des Gases ist im verflossenen Berichtsjahre besonders lebhaft ventilirt worden. Von einer Besprechung aller auf das Acetylen bezüglichen Publicationen glaubt aber der Referent um so eher absehen zu dürfen, als die Mehrzahl derselben nichts Neues enthält und nur die Vertrautheit der betreffenden Verfasser mit stöchiometrischen Rechnungen beweist. Was das Acetylen als Carburirungsmittel thatsächlich zu leisten vermag, geht deutlich aus den von Vivian B. Lewes [1]) und von Wedding [2]) angestellten Messungen hervor, während in Bezug auf die Herstellungskosten noch nicht das letzte Wort gesprochen ist.

Auf den Gehalt des aus technischem Calciumcarbid gewonnenen Gases an Phosphorwasserstoff hat Willgerodt [3]) aufmerksam gemacht und zugleich gezeigt, dafs sich diese unangenehme Beimengung entfernen läfst, wenn man das Rohgas mit Bromwasser behandelt, indem hierdurch der Phosphorwasserstoff vollständig in Phosphorsäure übergeführt wird. Dafs aufserdem das Gas auch mit Natronlauge und Schwefelsäure gereinigt werden mufs, geht aus einer Mittheilung von H. Erdmann [4]) hervor, welcher in dem gewöhnlichen Product neben Schwefelwasserstoff kleine Mengen von Ammoniak gefunden hat.

Vorläufig dürfte das Benzol das zweckentsprechendste Material zur Erhöhung der Leuchtkraft minderwerthiger Gase bilden, und findet dasselbe auch nach dem Vorschlag von Bunte eine steigende Verwendung in dieser Richtung [5]).

Was das Glühlicht anbelangt, so ist in erster Linie eine Arbeit von Chas. E. St. John [6]) zu erwähnen, durch welche der Nachweis erbracht wird, dafs das Leuchten der Oxyde wie das anderer Körper nur durch die Temperaturerhöhung hervorgerufen wird und dafs Luminescenzvorgänge dabei nicht in Betracht kommen.

Vergleichende Messungen verschiedener Glühlichter sind namentlich von Wedding [7]) und von Bunte [8]) angestellt und mitgetheilt worden. Eine Würdigung der zahlreichen, auf die Herstellung von Glühkörpern bezüglichen gröfstentheils unwesentlichen

---

[1]) Ueber die Ursache des Leuchtens der Flammen. Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1895, S. 470, 483. — [2]) Ibid. S. 273. Eine Zusammenstellung der auf die Herstellung und die Leuchtkraft des Acetylen bezüglichen Publicationen findet sich im 1. Hefte des I. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart, Ferd. Enke, 1896. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2107. — [4]) Zeitschr. f. Naturwissenschaften 68, 257. — [5]) Bunte hat den Werth des Benzols wie auch anderer Kohlenwasserstoffe für diese Zwecke aufs Neue experimentell festgestellt. Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1895, S. 455; s. a. Irwin, Chem.-Ztg. Repert. 1894, S. 228. — [6]) Wied. Ann. Phys. Chem. 56, 433. — [7]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1895, S. 49, 466, 705. — [8]) Ibid. S. 451.

Neuerungen liegt aufserhalb des Rahmens dieses Werkes. Dagegen ist in Bezug auf das eigentliche Auer-Licht zu berichten, dafs einzelne der in Auer'schen Patenten [1]) enthaltenen Ansprüche durch Urtheil des Kaiserlichen Patentamts vom 7. November 1895 mit der Begründung vernichtet worden sind, dafs das Wesen der Auer'schen Erfindung ausschliefslich in der glücklichen Verwendung von Mischungen bestimmter Oxyde, welche in der Hitze sinternde und dadurch haltbare Massen liefern, liege, während das Lichtemissionsvermögen der einzelnen Oxyde schon weit früher bekannt gewesen [2]) und die technische Verwerthung von Rhotinsky vorgesehen sei.

Im Uebrigen wird bezüglich der historischen Entwickelung und der Einzelheiten der Construction der Glühkörper auf die Schrift von Wilh. Gentsch, Gasglühlicht, dessen Geschichte, Wesen und Wirkung, Stuttgart 1895, verwiesen.

Ueber die für die Gewinnung der Glühlichtoxyde in Betracht kommenden Mineralien haben sich R. J. Gray [3]), J. W. Ling [4]), E. Glinter [5]) und G. P. Drossbach [6]) verbreitet, ohne jedoch etwas wesentlich Neues mitzutheilen. Insbesondere bleibt das in den amerikanischen Fabriken zur Aufarbeitung des Thorits, des Monazitsandes etc. dienende Verfahren nach wie vor unbeschrieben. Dafs übrigens für die Erzielung einer hohen Leuchtkraft neben der Natur der Erden auch die Construction des Brenners von Bedeutung ist, geht namentlich aus den Versuchen von Bandsept [7]) hervor.

Wie zu erwarten war, ist neuerdings auch der hygienischen Seite der Gasbeleuchtung erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt worden. Das Ergebnifs der in dieser Richtung namentlich von Bunte [8]), Geelmuyden [9]) und L. F. Wright [10]) angestellten Untersuchungen kann dahin zusammengefafst werden, dafs die Verbrennungsproducte des Leuchtgases bei Benutzung moderner Brenner so gut wie vollständig frei von Kohlenoxyd sind, während die Arbeiten von Dennstedt und Ahrends [11]) über das Verhältnifs, in welchem schwefelige Säure und Schwefelsäure in den Flammengasen enthalten sind, unzweideutig darthun, dafs die Menge der in der Flamme direct entstehenden Schwefelsäure im Vergleich mit der durch nachträgliche Oxydation sich bildenden geringfügig ist. Schliefslich verdient noch die von anderer Seite gemachte

[1]) D. R.-P. 39162 vom 23. September 1885; 41945 vom 29. April 1886; 44016 vom 20. Januar 1887; 74745 vom 15. August 1891. — [2]) Bahr u. Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **135**, 376; **137**, 9; **138**, 262. — [3]) Chem.-Ztg. 1895, S. 705. — [4]) Ibid. S. 468. — [5]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1895, S. 295, 310. — [6]) Ibid. S. 272. — [7]) Nach Chem.-Ztg. Repert. 1895, S. 396. — [8]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1895, S. 449. — [9]) Ibid. S. 163, 177, 197, 212. Die betreffenden Mittheilungen beziehen sich allerdings nur auf das Leuchtgas von Christiania. — [10]) Journ. Gaslighting 1895, S. 1024. — [11]) Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 1.

Beobachtung, dafs in gebrauchten Glühstrümpfen häufig erhebliche Quantitäten von Schwefelsäure bezw. von Sulfaten enthalten sind, kurz erwähnt zu werden.

Literatur: Butterfield, W. T. A., The Chemistry of Gas Manufacture. London, Griffin & Co., 1896.

Anhang. Die im Vorjahre in Aussicht genommene Besprechung des Borchers'schen Gaselements mufs vorläufig noch verschoben werden, weil sich ein endgültiges Urtheil über die Bedeutung dieses Apparates auch heute noch nicht gewinnen läfst.

Chemische Grofsindustrie.

Salpetersäure. In Bezug auf die Fabrikation der Salpetersäure sind Neuerungen von Belang nicht bekannt geworden, indem der Vorschlag von Darling und Forrest[1]), zur Herstellung dieser Säure geschmolzenes Alkalinitrat in Gefäfsen aus Aluminium elektrolytisch zu zerlegen, wohl von keiner Seite ernst genommen werden wird. Die übrigen über diesen Gegenstand vorliegenden Mittheilungen beziehen sich auf eine Vorrichtung zur Entwässerung von Salpetersäuredämpfen mittelst Schwefelsäure in Colonnenapparaten[2]), sowie auf ein Verfahren zur Destillation der Säure im Vacuum nach dem System Valentiner und Schwarz, welches sehr günstig beurtheilt wird[3]).

Natriumnitrit. Die Fabrikation des Nitrits nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Natriumnitrat und metallischem Blei hat erhebliche Mifsstände im Gefolge, zu deren Beseitigung im Laufe der Zeit eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden ist. So hat man versucht, das Blei durch Graphit, durch Stärke, durch Kohlenwasserstoffe, wie Naphtalin etc., zu ersetzen; doch hat sich gezeigt, dafs die genannten Materialien wegen der beim Erhitzen derselben mit Nitrat stattfindenden heftigen Reaction nicht geeignet sind.

Neuerdings hat nun M. Goldschmidt[4]) empfohlen, den Salpeter durch Zusammenschmelzen mit einem Formiat zu reduciren, wobei sich der Procefs, falls freies Alkali zugegen ist, nach der Gleichung:



$$NaNO_3 + NaCOOH + NaOH = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O$$

vollziehen soll.

---

[1]) D. R.-P. 83097 vom 20. März 1894. — [2]) H. A. Frasch, D. R.-P. 82573 vom 26. Mai 1893. — [3]) Hallwell, Chem.-Ztg. 1895, S. 118, s. a. S. 171. — [4]) D. R.-P. 83546 vom 29. Nov. 1894.

Da jedoch der Preis des Formiats eine technische Verwendung in diesem Sinne nicht erlaubt, ist der Erfinder später dazu übergegangen [1], dem Salpeter die zur Formiatbildung erforderlichen Agentien unter geeigneten Bedingungen zuzuführen. In dieser Absicht wird über ein erhitztes Gemenge von Salpeter mit Natronhydrat, welchem behufs Verhütung des Schmelzens Aetzkalk zugefügt ist, Kohlenoxydgas geleitet, wobei dann folgende Reaction stattfindet:



$$NaNO_3 + 2\,NaOH + CO = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Behufs Gewinnung des Nitrits aus der Reactionsmasse wird diese zunächst mit Wasser ausgelaugt. Die Trennung des Natriumcarbonats von dem Nitrit kann entweder durch fractionirte Krystallisation bezw. durch Aussoggen des beim Concentriren der Lösung ausfallenden wasserarmen Salzes oder auch dadurch vorgenommen werden, dafs man die Lauge caustificirt und dann eindampft, worauf sich das in concentrirten Alkalilaugen schwer lösliche Nitrit zuerst ausscheidet. Ob dieses Verfahren die alte Arbeitsweise mit Blei verdrängen wird, mufs dahingestellt bleiben; bemerkt zu werden verdient jedoch, dafs bei Versuchen im Laboratorium des Referenten einigermafsen befriedigende Resultate nicht erzielt werden konnten.

Etwas bessere Ausbeuten lieferte das von E. Jacobsen vorgeschlagene Verfahren [2], welches im Verschmelzen eines Gemenges von Salpeter mit Calciumcarbid besteht; welche Vorzüge aber das Carbid vor dem Blei besitzt, ist nicht ohne Weiteres ersichtlich.

Schweflige Säure. Wie bereits in einem früheren Jahrgange [3] kurz mitgetheilt, ist die Beschädigung, welche das Forstrevier Myslowitz-Kattowitz durch die aus den in- und umliegenden Betrieben entweichende schweflige Säure erlitten hat bezw. noch erleidet, von C. Reufs zum Gegenstand einer sehr eingehenden Untersuchung gemacht worden. Auf Grund des Reufs'schen Befundes wurde von dem Besitzer der betreffenden Waldungen gegen die Inhaber der in Betracht kommenden Werke Klage auf Schadenersatz durch Rauchbeschädigung und damit im Zusammenhang stehende Zuwachsverminderung erhoben. Vor Kurzem hat nun Borggreve [4] ein mit vorzüglichen Licht- und Farbendrucktafeln ausgestattetes Gegengutachten veröffentlicht, in welchem die Zulässigkeit der Reufs'schen Berechnungsweise des Schadens bestritten und dieser selbst auf einen verhältnifsmäfsig geringen Betrag reducirt wird. Die Borggreve'sche Schrift hat ihrerseits Veranlassung zur Entstehung einer lebhaften Controverse ergeben, an

[1]) D. R.-P. 83909 vom 29. November 1894. — [2]) P. A. J. 3599, Classe 75. — [3]) 1893, S. 345. — [4]) Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk. Frankfurt a. M., Sauerländer's Verlag.

welcher sich namentlich Rob. Hasenclever[1]) und der kürzlich viel zu früh der Wissenschaft entrissene Prof. v. Schröder[2]) betheiligt haben. Der Ausgang dieses Streitfalles, welcher gegenwärtig die Gerichte beschäftigt, hat eine über die localen Verhältnisse weit hinausgehende Bedeutung und kann möglicherweise von Einfluſs auf die fernere gewerbliche Entwickelung bestimmter Bezirke sein[3]).

Die fruchtlosen Versuche, die bei der Fabrikation der Sulfitcellulose abfallenden Laugen auf einfache Weise so weit zu reinigen, daſs sie auch in gröſseren Mengen unbedenklich dem Inhalt der öffentlichen Wasserläufe beigemischt werden können, haben mehr und mehr dahin geführt, das Eindampfen der Sulfitlaugen als letzten Ausweg ins Auge zu fassen. Ohne gleichzeitige Gewinnung von Producten, welche den erforderlichen Brennmaterialaufwand wenigstens theilweise decken, ist jedoch das Eindampfen für die Mehrzahl der Fabriken nicht durchführbar. Unter diesen Umständen erregt das Verfahren von C. D. Ekmann[4]) zur Gewinnung von „Dextron“ aus den Sulfitlaugen berechtigtes Aufsehen. Das Verfahren selbst besteht darin, daſs man die Laugen zunächst auf ein bestimmtes specifisches Gewicht eindampft[5]) und dann mit Alkalisulfaten oder -Chloriden versetzt, wodurch sich das „Dextron“ als eine dickliche, beim Erkalten fest werdende Masse abscheidet, deren Trennung von der Salzlösung keine Schwierigkeiten bietet. Das in Form eines gelblichen, schwach riechenden Pulvers in den Handel kommende Präparat findet an Stelle von Dextrin als Zusatz zu Schlichte für Textilfasern sowie zum Leimen von Papier, vorläufig allerdings nur in beschränktem Maſsstabe, Verwendung. Falls sich das Präparat ein genügendes Absatzgebiet erobert, steht der Ekmann'schen Erfindung zweifelsohne eine groſse Zukunft bevor.

Schwefelsäure. Nach Mittheilungen von G. Lunge[6]) und von H. H. Niedenführ[7]) hat sich der Lunge-Rohrmann'sche

[1]) Chemische Industrie 1895, S. 496. — [2]) Ueber die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Eine Beleuchtung der Borggreve'schen Theorien und Anschauungen über Rauchschäden. Von Prof. v. Schröder. Freiburg, Craz u. Gerlach.

Julius Reinhold v. Schröder war am 24. April 1843 in Dorpat geboren und verstarb am 24. October 1895 als Professor der Chemie an der Forstakademie Tharandt. Er hat sich namentlich um die Chemie der Gerbmaterialien verdient gemacht und war auſserdem eine Autorität ersten Ranges auf dem Gebiete der Rauchbeschädigungsfrage von Waldungen. — [3]) Zur Verhütung von Hüttenrauchschäden macht C. Wetzel (Berg- und hüttenm. Ztg. 1895, S. 328) den nicht neuen Vorschlag, die Abgase durch Behandeln mit Wasser zu reinigen. — [4]) D. R.-P. 81643 vom 1. December 1893. — [5]) In wie weit sich zum Eindampfen derartiger Laugen die von Kumpfmiller und Schultgen hierfür vorgeschlagenen Vorrichtungen (D. R.-P. 81338 vom 10. Juli 1894 und 83438 vom 10. Juli 1894) brauchbar erweisen, ist bislang nicht bekannt geworden. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 409. — [7]) Chem.-Ztg. 1896, S. 31.

Plattenthurm in einer gröfseren Anzahl von Fällen als eine wirksame Vorrichtung zur Erhöhung der Production ohne Vergröfserung des Kammerraumes bewährt. Dabei ist jedoch zu beachten, dafs bei Aufstellung des Thurmes die besonderen Verhältnisse des betreffenden Systems sorgfältig berücksichtigt werden müssen, da anderenfalls leicht Zugstörungen veranlafst werden können, wie dies P. W. Hofmann[1]) in einem speciellen Falle constatirt hat.

In Bezug auf Neuerungen in der Concentration der Schwefelsäure ist zu berichten, dafs G. Krell[2]) vorgeschlagen hat, die dünne Säure durch ein geneigt in einem Bleibad liegendes event. ummanteltes Rohr aus Platin oder Gold fliefsen zu lassen, dessen Enden aufser den erforderlichen Oeffnungen für den Zu- und Abflufs der Säure Stutzen für die abgehenden Dämpfe besitzen. Es ist kaum anzunehmen, dafs sich diese Vorrichtung allgemeiner einführen und die direct geheizten Platinpfannen mit gewelltem Boden, in welchen sich Schwefelsäure ohne Schwierigkeiten bis auf einen Gehalt von 98 Proc. H_2SO_4 concentriren läfst, in Bälde verdrängen wird[3]).

Analyse. Das von Gladding (d. Jahrb. 1894, S. 397) empfohlene Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesen ist von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 69) eingehend studirt und mit dem von ihm schon im Jahre 1881 ausgearbeiteten, in das Taschenbuch für Sodafabrikation, II. Aufl., S. 113, aufgenommenen verglichen worden. Dabei hat sich ergeben, dafs das erstgenannte Verfahren keine genaueren Resultate liefert als dasjenige von Lunge. Dagegen erfordert es einen viel gröfseren Zeitaufwand und giebt aufserdem leicht zu Irrthümern Veranlassung. Andere Methoden zur Bestimmung des Sulfidschwefels, so insbesondere diejenige von Johnson und von Hoehnel und Glaser, sind von A. v. Asbóth[4]) ohne bemerkenswerthes Ergebnifs geprüft worden, während die Ursachen der erheblichen Differenzen, welche bei der Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure in Folge der Gegenwart von schwefliger Säure zu Tage treten können, von Lunge[5]) beleuchtet wurden.

Persulfate. Während das Natriumpersulfat wegen seiner grofsen Löslichkeit nicht wie das entsprechende Ammonium- oder Kaliumsalz direct durch Elektrolyse, sondern nur durch Umsetzen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 407. — [2]) D. R.-P. 83540 vom 3. October 1894. — [3]) Von ganz speciellem und aufserdem untergeordnetem Interesse ist die von Levinstein, D. R.-P. 80623 vom 4. December 1892, angegebene Verbesserung an terrassenförmig über einander angeordneten Concentrationsgefäfsen aus Glas. Dasselbe gilt auch von den elektrischen Concentrationsverfahren von Peuchen u. Clarke, D. R.-P. 83526 v. 20. December 1893. — [4]) Chem.-Ztg. 1895, S. 599. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 221.

der Ammoniumverbindung erhalten werden konnte, ist es neuerdings Löwenherz [1]) gelungen, das erstgenannte Präparat dadurch im festen Zustande zu gewinnen, dafs er die in den Anodenraum eingegebene Natriumsulfatlösung von Zeit zu Zeit unter Vermeidung von Erwärmung mit festem Natriumcarbonat neutralisirte. Eine technische Bedeutung scheint jedoch dem Natriumpersulfat bislang nicht zuzukommen.

Alkali und Chlor.

Elektrolyse. Nachdem die Elektrolyse wässeriger Lösungen von Chlorkalium behufs Gewinnung von Kalihydrat und Chlor bereits seit einigen Jahren von der Chemischen Fabrik Griesheim bezw. Elektron mit Erfolg durchgeführt worden ist, treten auch andere Etablissements der Frage nach der Errichtung von Anlagen dieser oder ähnlicher Art näher. Abgesehen von den seit einiger Zeit mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigten Deutschen Solvaywerken in Bernburg und den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld haben sich nun auch die consolidirten Alkaliwerke Westeregeln entschlossen, Chlorkalium auf Kalihydrat und Chlor zu verarbeiten, während andere grofse Etablissements, wie die Badische Anilin- und Sodafabrik, die Herstellung von Natronhydrat und Chlor auf elektrolytischem Wege in Angriff genommen haben. Weiterhin befassen sich nach den Mittheilungen der Zeitschrift für Elektrochemie [2]) auch zwei englische Gesellschaften [3]) mit der Zerlegung wässeriger Chlornatriumlösungen durch den Strom. Die eine derselben soll nach dem Verfahren von Swiburne [4]) zu arbeiten beabsichtigen, während die andere vermuthlich die Brauchbarkeit eines der zahlreichen Kellner'schen Patente (unter Benutzung einer Quecksilberkathode) darthun will. Dafs sich auch Natronhydrat und Chlor auf dem in Rede stehenden Wege vortheilhaft gewinnen lassen werden, kann nicht zweifelhaft sein; doch ist dafür die richtige Lösung der Apparatenfrage eine nothwendige Voraussetzung [5]).

Da die im Laufe der letzten Jahre bekannt gewordenen Zersetzungsapparate aufser in der genannten Zeitschrift auch in der Elektrochemischen Zeitschrift, in dem Jahrbuch der Elektrochemie

---

[1]) D. R.-P. 81404 vom 13. Januar 1894. — [2]) Jahrgang II, S. 419. — [3]) Das schon früher von Greenwood u. A. ins Leben gerufene Unternehmen scheint nicht prosperirt zu haben. — [4]) Worin das Swiburne'sche Verfahren besteht, ist weder l. c. noch in den vorhergehenden Nummern der Zeitschrift für Elektrochemie angegeben. — [5]) Die Productionskosten für elektrolytisches Natronhydrat und Chlorkalk sind vom Referenten in der Zeitschrift für Elektrochemie, 2. Jahrgang, S. 21 unter Zugrundelegung angenommener Werthe berechnet worden.

von Nernst und Borchers, in dem dritten Bande des soeben erschienenen Handbuches der Sodaindustrie von G. Lunge und an anderen Orten eingehend und unter Beigabe von Abbildungen beschrieben worden sind, so glaubt Referent von einer Einzelbesprechung der zahlreichen Vorschläge zur Herstellung von Bädern, Anoden und Diaphragmen absehen zu sollen. Nur in Bezug auf alkali- und chlorbeständige Diaphragmen sei bemerkt, dafs die Patente der Anciennes Salines Domaniales de l'Est[1]) in Dieuze sowie Breuers[2]) besondere Beachtung verdienen.

Unter den Neuerungen in der Verarbeitung der stets unzersetztes Salz enthaltenden alkalischen Laugen ist ein Solvay u. Co. patentirtes Verfahren zu erwähnen[3]), nach welchem speciell die (ca. 10procentige) Natronlauge, wenn sie von den Bädern abgezogen ist, mit einem Ueberschufs von starker Natronlauge versetzt wird, um das darin schwer lösliche Chlornatrium auszufällen, bevor man zur Concentration im Vacuum schreitet. Ob sich diese Arbeitsweise vortheilhafter erweist, als das directe Eindampfen in Vacuumapparaten mit continuirlicher Salzabführung, mufs einstweilen dahingestellt bleiben.

Wie weitgehende Folgen die Spaltung der Alkalichloride durch den Strom für die fernere Entwickelung der chemischen Grofsindustrie auch haben mag, so ist es doch keine Frage, dafs die Herstellung von Bleichflüssigkeiten auf elektrolytischem Wege eine noch gröfsere Tragweite besitzt, indem Betriebe der erstgenannten Art immer die Domaine einer beschränkten Anzahl von günstig gelegenen Etablissements bleiben werden, während an der praktischen Lösung der zweiten Frage die sehr viel zahlreicheren Baumwollbleichereien, die Papier- und Zellstofffabriken ausnahmslos interessirt sind.

Wiewohl die Bildung von Hypochlorit leicht vor sich geht, so haben sich doch bislang der Uebertragung des an sich sehr

---

[1]) D. R.-P. 82352 vom 28. August 1894. Diese Gesellschaft verwendet als Diaphragmenmasse reinen oder thonigen Kalkstein, auch wohl Kalkstein im Gemenge mit gebrannter Magnesia, und stellt hieraus Platten, Zellen etc. von beliebiger Form her. Die in der Patentschrift aufgestellte Behauptung, dafs derartige Diaphragmen den Alkalien und dem Chlor gut widerstehen, kann Referent. welcher Versuche in kleinem Mafsstabe mit aus Savonière bei Bar le Duc (Dep. Meuse) stammendem Kalkstein angestellt hat, bis zu einem gewissen Grade bestätigen. Nach wochenlanger Versuchsdauer zeigte sich das Material noch sehr gut erhalten und auch der Widerstand, welchen die Kalksteinplatten dem Durchgang des Stromes entgegenstellten, war nur gering. — [2]) Engl. Patent 19775 von 1892, siehe Lunge's Handbuch der Sodaindustrie 3, 637. Der Erfinder verwendet neben anderen Mischungen eine solche aus Cement, Steinsalz und wenig Salzsäure und formt aus derselben unter Zusatz von etwas Wasser Platten etc., welche nach dem Erhärten mit viel Wasser ausgelaugt werden, wodurch sie einen gewissen Grad von Porosität erlangen. Dieses Verfahren deckt sich im Wesentlichen mit demjenigen des D. R.-P. 34862 vom 25. Juli 1885 zur Herstellung poröser Cementstücke, welche der Einwirkung ätzender Flüssigkeiten widerstehen. — [3]) Engl. Patent 14987 von 1894; Zeitschr. f. Elektrochem., 2. Jahrg., S. 288.

einfachen Princips in die Praxis sehr erhebliche Schwierigkeiten in den Weg gestellt.

Speciell das Hermite'sche Verfahren hat nirgends einen durchschlagenden Erfolg zu verzeichnen gehabt und erst, seitdem man auf die Verwendung von Magnesia verzichtet, sind entschiedene Fortschritte zu constatiren. Neuerdings sind nun von Gebauer-Knoefler, sowie von Kellner brauchbare Apparate zur Herstellung einer „Bleichflüssigkeit" construirt worden, welche ihre bleichende Wirkung ausschliefslich ihrem Gehalte von Natriumhypochlorit verdankt und sich einer Chlorkalk- oder Chlormagnesialösung in mehrfacher Hinsicht überlegen erweist. Da sich die Verwendung von Kohle als Anode in Kochsalzbädern beim Fehlen eines Diaphragmas von selbst verbietet [1]), so sind die Erfinder bestrebt gewesen, das Gewicht der von ihnen benutzten Platinelektroden auf ein Minimum zu reduciren. Dies ist ihnen auch soweit gelungen, dafs der Preis der Apparate ihre Einführung in die Praxis nicht ausschliefst, und da aufserdem mit Strömen von hoher Spannung, wie sie zum Lichtbetrieb vielfach ohnehin zur Verfügung stehen, gearbeitet werden kann, so steht die allgemeinere Verbreitung derartiger Apparate in naher Zukunft zu erwarten [2]).

Ueber die Zusammensetzung bezw. den Wirkungswerth elektrolytischer Chlornatronlösungen hat neuerdings W. Engelhardt [3]) Untersuchungen angestellt, welche ältere Angaben von anderer Seite im Wesentlichen bestätigen. Auf Grund dieser Arbeiten kann man als feststehend annehmen, dafs Bleichflüssigkeiten mit mehr als 1 Proc. activem Chlor auf elektrolytischem Wege nicht wohl hergestellt werden können und dafs bei Verwendung einer 10procentigen Salzlösung in der Praxis eine Lösung erhalten wird, in welcher neben 1 Proc. Natriumhypochlorit noch 7,9 Proc. unzersetztes Chlornatrium und 0,6 Proc. Chlorat vorhanden sind. Da man zur Zeit in den Bleichereien Chlorkalklösungen mit 0,1 bis 0,4 Proc. wirksamem Chlor verwendet, so wird man die Chlornatronlösung nach entsprechender Verdünnung in Anwendung

---

[1]) Der Inhalt des Bades färbt sich in Folge der Bildung von Oxydationsproducten der Kohle mehr oder weniger rasch braun, was später störend wirkt. In welcher Weise Schuckert u. Co. die Entstehung derartiger Producte zu verhüten suchen, ist bei den Chloraten erwähnt. — [2]) Der Gebauer-Knoefler'sche Apparat ist bereits im Jahrgang 1894, S. 400 dieser Zeitschrift erwähnt und in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie 3, 622 näher beschrieben. Nach den Angaben der Firma Fr. Gebauer in Charlottenburg hat er den Nachtheil leichter Zerbrechlichkeit. Die Elektroden des Kellner'schen Spitzenelektrolyseurs bestehen aus Hartgummiplatten, welche auf eigenthümliche Weise nach Art einer Bürste mit dünnen Platinstiften versehen sind. Näheres hierüber Zeitschr. f. Elektrochem., 2. Jahrg., S. 432. — [3]) Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie, Jahrg. 1895, Heft 9. Im Auszug: Zeitschrift für Elektrochemie, 2. Jahrg., S. 432. Ueber die Elektrolyse 3proc. Chlornatriumlösungen s. Schoop, Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 209, 227.

bringen müssen. Zweifellos wird sich die Herstellung von Bleichflüssigkeit namentlich in den süddeutschen und schweizerischen Etablissements rasch einbürgern, weil in diesen Gegenden die Bedingungen hierfür besonders günstige sind. Dafs hierdurch der Preis des Chlorkalks erheblich beeinflufst werden wird, ist mehr als wahrscheinlich und werden hieran auch etwaige Verbesserungen der gebräuchlichen Arbeitsweise [1]) nichts ändern.

In Bezug auf die Alkalichlorate ist zu berichten, dafs in der Schweiz ein Etablissement im Entstehen begriffen ist, welches das Oettel'sche Verfahren aufzunehmen beabsichtigt. Um die beim Oettel'schen Verfahren erforderlichen Anoden aus Platin zu umgehen bezw. um an Stelle derselben solche aus Kohle benutzen zu können, hat die Elektricitätsactiengesellschaft vormals Schuckert u. Co. [2]) vorgeschlagen, dem Bade anstatt freiem Alkali eine entsprechende Menge Alkalibicarbonat zuzusetzen. Dadurch soll die Entstehung gefärbter Oxydationsproducte aus der Kohle vermieden und aufserdem die Ausbeute von Chlorat erhöht werden.

Dafs neben diesen neuen und eleganten Methoden Modificationen des alten Chloratverfahrens, wie sie z. B. von K. J. Bayer vorgeschlagen worden sind [3]), auf das Interesse weiterer Kreise nicht rechnen dürfen, bedarf keiner näheren Begründung.

Zu den übrigen auf das Chlor bezüglichen Publicationen ist Folgendes zu bemerken:

Ob die von v. Knorre und Pückert [4]), sowie von Hoepfner [5]) und von Oettel [6]) angegebene Gewinnungsweise von Chlor durch Elektrolyse der Salzsäure sich in die Technik einführen wird, erscheint im Hinblick auf die Thatsache, dafs man bei Verwendung einer Kochsalzlösung nebenbei werthvolle Natronlauge erhält, mindestens zweifelhaft [7]). Sollten jedoch aus irgend welchen Ursachen Processe

---

[1]) Die von Solvay u. Co. (D. R.-P. 80 663 vom 5. August 1894) beobachtete Thatsache, dafs die Gegenwart von Wasserstoff die Absorption von elektrolytischem Chlorgas durch Kalkhydrat nicht beeinträchtigt und dafs deshalb beide Gase gemeinschaftlich von den Bädern ab- und den Chlorkalkkammern zugeführt werden können, wird von erfahrener Seite bestritten. Ueber den Nachweis und über die Bestimmung des Calciumchlorats im Chlorkalk siehe R. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 434. Das betreffende Verfahren beruht darauf, dafs Hypochlorite von Bleiacetat unter Bildung von Beisuperoxyd zersetzt werden, während Chlorate sich hierdurch nicht verändern. — [2]) D. R.-P. 83 536 vom 2. September 1894. — [3]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1453. Bayer empfiehlt, zur Chloratfabrikation an Stelle des Kalkes oder der Magnesia Zinkoxyd zu verwenden und nimmt an, dafs das als Nebenproduct entstehende erhebliche Chlorzink jederzeit vortheilhaft zu verwerthen ist. Ueber die Herstellung von Chlor aus Salzsäure mittelst Salpetersäure siehe Lunge u. Pelet, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 1. — [4]) D. R.-P. 83 565 vom 9. Februar 1895. — [5]) D. R.-P. 80 735 vom 28. November 1891. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 57. — [7]) Die Verfahren zur Darstellung von elektrolytischem Chlor aus Salzsäure unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzen haben den Nachtheil, dafs die restirenden Flüssig-

im Grofsen zur Durchführung gelangen, bei welchen mehr Chlor abfällt, als zur Chlorkalkfabrikation etc. verwerthet werden kann, so dürfte aller Voraussicht nach das Verfahren von R. Lorenz[1]) zur Umwandlung von Chlor in Chlorwasserstoff durch Ueberleiten eines Gemisches des erstgenannten Gases mit Wasserdampf über glühende Koks eine hervorragende Bedeutung erlangen. Dagegen dürfte es sehr schwer fallen, die Eigenschaft des Chlorgases, sich bei niedriger Temperatur leicht in aromatischen Kohlenwasserstoffen zu lösen und beim Erhitzen wieder zu entweichen, für Zwecke der Technik nutzbar zu machen[2]).

Natriumcarbonat. Nachdem der von Weldon schon vor einer Reihe von Jahren gemachte Vorschlag, eine Lösung von Chlornatrium mit Magnesiacarbonat durch Einleiten von Kohlensäure unter Druck umzusetzen, wegen der starken Verunreinigung des entstehenden Natriumcarbonats mit Magnesiaverbindungen sich als nicht praktisch erwiesen hat, ist neuerdings von E. Carthaus[3]) eine Modification der ursprünglichen Arbeitsweise empfohlen worden. Dieselbe besteht im Wesentlichen darin, dafs die Chlornatriumlösung bei Gegenwart geringer Mengen von Ammoniaksalzen zu fertiger Magnesiumbicarbonatlösung gegeben wird. Wenn aber auch auf diesem Wege ein reineres Product erhalten wird, so kann doch das verbesserte Verfahren voraussichtlich so lange nicht mit dem Solvay'schen concurriren, als es, wie dieses, auf der Benutzung von nicht verlustlos regenerirbarem Ammoniak basirt.

Im Anschlufs an das Solvayverfahren mag erwähnt werden, dafs Schreib[4]) neuerdings empfohlen hat, das aus den Ablaugen der Sodafabriken durch Eindampfen leicht erhältliche Chlorcalcium

---

keiten nur schwer zu verwerthen sind. Nach Ansicht des Referenten ist es vortheilhafter, die concentrirte Salzsäure ohne jeden Zusatz in Bädern mit Thondiaphragmen zu elektrolysiren und die Operation zu unterbrechen, sobald sich Sauerstoff zu entwickeln beginnt. Dieser Punkt tritt erst ein, wenn die Anodenflüssigkeit weniger als 5 Proc. HCl enthält. Dann wird die verdünnte Säure abgezogen und zum Extractionszwecke benutzt oder aber wieder mit Salzsäuregas gesättigt und aufs Neue der Elektrolyse unterworfen. Die erforderliche Zersetzungsspannung beträgt nur 2 Volt und liefern 50 Pferdekräfte in 24 Stunden so viel Chlorgas, als zur Herstellung von 1100 kg Chlorkalk erforderlich ist. Das durch Elektrolyse von Salzsäure mittelst Kohlenelektroden erhaltene Chlorgas ist im Gegensatz zu dem aus Alkalichloriden gewonnenen frei von Kohlensäure und liefert somit kohlensäurefreien Chlorkalk. Der CO_2gehalt des bei der Elektrolyse von KCl etc. abfallenden Chlorgases ist darauf zurückzuführen, dafs das im Anodenraume in Folge secundärer Reactionen sich bildende Hypochlorit die Kohle angreift, wobei — wie Bartoli und Papasogli schon vor einer Reihe von Jahren gezeigt haben — Kohlensäure neben Oxalsäure, Mellithsäure etc. entstehen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 74. — [2]) Lösner, D. R.-P. 82437 vom 13. December 1894. — [3]) D. R.-P. 79221 vom 18. November 1894 und 81103 vom 2. November 1894. — [4]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1182.

an Stelle von Eis zur Kälteerzeugung an solchen Orten zu benutzen, an welchen dieses Kühlmittel nur schwierig aufzubewahren bezw. zu beschaffen ist. Abgesehen davon, dafs das Präparat auch im Grofsen nicht zu dem von dem Autor berechneten Preise hergestellt werden kann, würde es voraussichtlich durch die Frachtkosten nach derartigen Orten so vertheuert werden, dafs die in Aussicht genommene Verwerthung der in Rede stehenden Ablaugen nur unter ganz besonderen Voraussetzungen ins Auge gefafst werden kann [1]).

In Bezug auf die Leblancsodafabrikation ist nichts Neues zu berichten, indem das Verfahren von Basset und v. Baranoff [2]) zur Herstellung von Soda und Chlor bezw. Salzsäure aus Chlornatrium nur in einer Combination bekannter Processe (Leblanc, Hargreaves, Chance) besteht und bis jetzt nirgends zur Einführung gelangt ist.

Ueber die mit der Sodafabrikation im Zusammenhange stehende Gewinnung von Alkalisulfid und von Alkalithiosulfat (auf trockenem Wege) haben Peitzsch [3]) und E. Sidler [4]) Angaben gemacht, auf welche hierdurch verwiesen wird.

Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs Konr. W. Jurisch den gegenwärtigen Stand der englischen Alkaliindustrie auf Grund amtlicher Mittheilungen geschildert hat [5]).

Literatur. Lunge, G., Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., III. Bd. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1896. Dammer, Handbuch der chemischen Technologie, I. Bd., Stuttgart, F. Enke 1895. Halphen, G., L'industrie de la Soude. Paris, Baillière et fils 1895. Jurisch, Konr. W., Ueber Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken, Unfallverhütungsmittel und Arbeitsbedingungen. Berlin, R. Gärttner's Verl. 1895. Goldstein, J., Deutschlands Sodaindustrie in Vergangenheit und Gegenwart. Ein kritischer Beitrag zur Geschichte der deutschen Zollpolitik. Stuttgart, J. C. Cotta'sche Buchhdl. Nachfolg. 1895.

Natriumsuperoxyd. Nach Angaben von E. de Haën [6]) sollen sich die Superoxyde der Alkalimetalle ohne besondere Schwierigkeit durch Erhitzen eines Gemenges von Alkalinitrat mit Magnesia und Ueberleiten von Luft über die schwach glühende Masse erhalten lassen, während die Superoxyde der Erdalkalien aus denjenigen der Alkalien durch Umsetzen in wässeriger Lösung

[1]) In der Calculation Schreib's sind u. a. die Kosten der keinesfalls billigen Verpackung dieses hygroskopischen Salzes nicht berücksichtigt. — [2]) D. R.-P. 82651 vom 10. November 1894. — [3]) D. R.-P. 80929 vom 28. Juli 1894. — [4]) D. R.-P. 81347 vom 7. Nov. 1894. — [5]) Chem. Industrie 1895, S. 95. — [6]) D. R.-P. 82982 vom 1. November 1894.

gewonnen werden. Auf diese Weise würde der häufig störend wirkende Gehalt des Natriumsuperoxyds an Natriummetall vermieden werden; ob sich jedoch ein derartiges Präparat für analytische Zwecke [1]) genügend rein erweist, mufs dahingestellt bleiben.

Chromate. Die Technik der Chromatfabrikation ist heute noch im Wesentlichen auf dem in Bd. I, S. 326 dieses Jahrbuchs skizzirten Standpunkt und hat nur insofern einen Fortschritt aufzuweisen, als das Eindampfen der dünnen Laugen heute wohl allgemein in Vacuumpfannen vorgenommen wird. Neuerdings ist nun von den Deutschen Solvaywerken [2]) vorgeschlagen worden, den Chromeisenstein [3]) mit einem Gemenge von Eisenoxyd und Soda anstatt mit Kalk und Soda aufzuschliefsen. Da dieses Gemenge beim Glühen verhältnifsmäfsig leicht unter Kohlensäureabgabe in stark alkalisch wirkendes Natriumferrit [4]) übergeht, so ist es wahrscheinlich, dafs die diesem Verfahren nachgerühmten Vortheile — vollständige Aufschliefsung und geringer Lösungsrückstand [5]) — thatsächlich vorhanden sind; doch liegen Erfahrungen hierüber von unparteiischer Seite nicht vor.

Kalisalze.

Chlorkalium. Im Laufe des verflossenen Jahres sind in der Provinz Hannover in der Nähe von Empelde sowie im Fürstenthum Schwarzburg-Sondershausen neue Kalisalzlager erbohrt worden; über die Bedeutung derselben läfst sich jedoch vorläufig noch kein sicheres Urtheil fällen, da zuverlässige Mittheilungen über den Kaligehalt der einzelnen Lager noch ausstehen.

Der Verbrauch an Chlorkalium für technische Zwecke, insbesondere zur Herstellung von elektrolytischem Kalihydrat, von Nitrat und Chromat, hat nach dem Jahresbericht des Verkaufssyndicats der Kaliwerke in der letzten Zeit eine erhebliche Steigerung erfahren, während der Absatz für landwirthschaftliche Zwecke, im Gegensatz zu früheren Jahren, nur wenig zugenommen hat.

---

[1]) Nachdem das Natriumsuperoxyd wiederholt zum Aufschliefsen von Erzen etc. empfohlen worden ist, hat neuerdings A. Edinger (Zeitschr. f. analyt. Chem. **34**, 362) darauf aufmerksam gemacht, dafs sich dieses Präparat in vielen Fällen zur Bestimmung des Chlor- und Schwefelgehaltes organischer Verbindungen eignet. — [2]) D. R.-P. 82980 vom 10. October 1894. — [3]) Ueber die Chromerzlagerstätten Kleinasiens findet sich eine Notiz in Chem.-Ztg., Rep. 1895, S. 365, über diejenigen Russlands ibid. 1894, S. 264. Ueber die Verwendbarkeit des Chromits zum Ausfüttern von Martinöfen ibid. S. 230. Ueber die Bestimmung des Chroms, Eisens und Aluminiums im Chromeisenstein nach E. Clark s. Chem.-Ztg., Rep. 1895, S. 113. — [4]) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie **2**, 652. — [5]) Ob sich in den bei dem Kalkverfahren hinterbleibenden Rückständen das von Dufau (Compt. rend. **121**, 689) durch starkes Glühen von Chromoxyd mit Kalk erhaltene Calciumchromit, $CaCr_2O_4$, vorfindet, ist bislang nicht bekannt.

Cyankalium. Der wachsende Consum von Cyankalium zur Extraction von Gold aus armem Gestein oder Sand ist Veranlassung gewesen, dafs sich eine grofse Anzahl von Erfindern im Laufe der letzten Jahre mit der Ausarbeitung von Methoden zur Gewinnung dieses Präparates auf synthetischem Wege befafst hat. Im Grofsen und Ganzen haben aber die auf die Benutzung des atmosphärischen Stickstoffs oder des Ammoniaks hinzielenden Versuche bis heute keinen durchschlagenden Erfolg aufzuweisen und wird deshalb von einer Besprechung derselben im Einzelnen Abstand genommen [1]).

Weiterhin scheint auch das Problem der Entschweflung der Rhodanverbindungen trotz vielfacher Bemühungen noch keineswegs in befriedigender Weise gelöst zu sein [2]), während dagegen bezüglich des alten Schmelzverfahrens ein gewisser Fortschritt constatirt werden kann.

Nach einem Patent der Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft Hamburg [3]) lassen sich nämlich die seither der Schmelzmasse zugesetzten stickstoffhaltenden organischen Substanzen vortheilhaft durch unreines Carbazol, wie es leicht aus Rohanthracen isolirt werden kann, ersetzen und soll das Carbazol, wenn es mit Alkali unter Zusatz eines Flufsmittels auf Rothgluth erhitzt wird, unter mäfsiger Abscheidung von Kohle gröfstentheils in Cyanid übergehen. Genauere Daten über die Ausbeuten an der Cyanverbindung sind jedoch bisher nicht veröffentlicht worden.

Düngerfabrikation.

Stickstoffdünger, Nitratstickstoff. Schon vor mehreren Jahren ist von verschiedenen Seiten auf das Vorkommen grofser Ablagerungen von Nitrat, insbesondere Kaliumnitrat, in Südafrika hingewiesen worden. Vor Kurzem haben sich nun zum Zweck der Ausbeutung der namentlich bei Mabelstadt und bei Prilska in der Capcolonie constatirten Lagerstätten [4]) Gesellschaften gebildet,

---

[1]) Eine Zusammenstellung der auf diesen Gegenstand bezüglichen Publicationen verdankt man N. Caro, Chemische Industrie 1895, S. 244, 287. Weitere Beiträge zur Geschichte der Cyankaliumfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Fogerty'schen Verfahrens finden sich Chem.-Ztg., Ref. 1895, 282. — [2]) Verfahren zur Gewinnung von Rhodanverbindungen aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak sowie zur Umwandlung von Rhodaniden in Cyanide sind u. A. von Tscherniak u. Günzburg bezw. Playfayr ausgearbeitet worden und auch Görlich u. Wichmann, D. R.-P. 82081 vom 5. August 1894; Goldberg u. Siepermann, D. R.-P. 83454 vom 15. Januar 1895; British Cyanides Co. Ltd., D. R.-P. 81116 vom 17. April 1894; Hornig, D. R.-P. 81769 vom 6. April 1894, haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt, s. N. Caro, l. c. — [3]) D. R.-P. 81237 vom 22. August 1894. — [4]) Chem. Industrie 1895, S. 339.

welche schon in Bälde südafrikanischen Kalisalpeter auf den Markt zu bringen gedenken. Inwieweit hierdurch der Preis des Chilisalpeters, von welchem im Jahre 1895 ca. 1250000 t producirt worden sind, beeinflufst werden wird, entzieht sich vorläufig der Beurtheilung.

Ammoniakstickstoff. Versuche zur Nutzbarmachung des Ammoniakgehalts der Hochofengichtgase sind von einem englischen Etablissement in gröfserem Mafsstabe und — so viel sich jetzt schon ersehen läfst — mit gutem Erfolg angestellt worden. Hierbei wurde in der Weise verfahren, dafs man die Gichtgase durch einen mit säurefesten Thonrohrsegmenten ausgesetzten Bleithurm hindurchsaugte, in welchen gleichzeitig durch Abrösten von Pyrit gewonnene schweflige Säure eingeblasen wurde. Die Absorption des Ammoniaksalzes erfolgte durch von oben herabrieselndes Wasser, welches unten gesammelt, durch Pumpen hochgehoben und so oft durch den Thurm geleitet wurde, bis eine genügende Concentration erreicht war. Es ist zu hoffen, dafs dieses Vorgehen Nachahmung finden und zu einer Verbilligung des Preises für Ammonsulfat führen wird.

In Bezug auf das Mengenverhältnifs, in welchem sich der Stickstoffgehalt der Steinkohle bei dem Entgasungsprocefs auf Ammoniak und auf Cyanverbindungen vertheilt, hat Knublauch[1]) interessante Daten mitgetheilt. Nach seinen Beobachtungen tritt aus westphälischer Kohle, welche durchschnittlich 1,3 bis 1,6 Proc. Stickstoff enthält, beim Erhitzen unter Luftabschlufs nur ca. 0,2 Proc. dieses Elementes in Form von Ammoniak aus. Der Rest bleibt theils in den Koks zurück, theils findet er sich im Rohgas und im Theer in Form von Cyan und von organischen Basen. Dabei liefern Kohlen mit geringerem Stickstoffgehalt unter Umständen höhere Ammoniakausbeuten, als solche mit gröfserem Stickstoffgehalte. Weiterhin macht Knublauch darauf aufmerksam, dafs die Vereinigung von Cyanwasserstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu Rhodan- bezw. Ferrocyanverbindungen erst in Berührung mit der trockenen Reinigungsmasse erfolgt, indem die im Rohgas vorhandene Kohlensäure die Reactionsfähigkeit des Cyanwasserstoffs aufhebt. Dem entsprechend empfiehlt er, um die Bildung von Rhodansalzen hintanzuhalten und die Ausbeute an Ferrocyan[2]) zu erhöhen, das Rohgas möglichst von Ammoniak zu befreien, bevor es in die trockenen Reiniger geführt wird.

Im Anschlufs an die Stickstoffdünger mag erwähnt sein, dafs C. Faure[3]) kürzlich auf das cyansaure Calcium als auf einen

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasservers. 1895, S. 753. — [2]) Die Menge von Cyan, welche in 100 cbm Rohgas (aus westphälischer Kohle) enthalten ist, entspricht 0,17 bis 0,18 kg Cyanwasserstoff. — [3]) Compt. rend. 128, 463.

werthvollen Ersatz des Chilisalpeters für Düngezwecke hingewiesen hat.

Analyse. Nach einem kürzlich gefafsten Beschlufs der deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen soll der Ammoniakstickstoff in den Ammonsalzen des Handels und in den Ammoniaksuperphosphaten in der Folge ausschliefslich durch die Destillationsmethode mit gebrannter Magnesia bestimmt werden. Da nachträglich von mehreren Seiten bezweifelt worden ist, dafs hiermit ebenso genaue Resultate erhalten werden, als mittelst Natronlauge, so hat O. Böttcher[1]) vergleichende Versuche über den Wirkungswerth der beiden genannten Agentien angestellt und auf Grund derselben constatirt, dafs die gegen die Anwendung der Magnesia gemachten Einwendungen unbegründet sind, sofern kohlensäurefreie Magnesia verwendet wird.

Phosphorsäuredünger. Ueber das im Laufe der letzten Jahre bekannt gewordene Phosphatvorkommen in Algier liegen jetzt eingehendere Mittheilungen vor[2]). Denselben ist zu entnehmen, dafs sich die Lager vom südlichen Theile der Regentschaft Tunis durch Constantine bis in das Centrum des Departements Alger auf eine Länge von circa 700 Kilometer hin erstrecken, während die Breite durchschnittlich einige Kilometer beträgt. Die Masse der abbauwürdigen Lager wird auf 100 Millionen Tonnen und höher geschätzt. Die einzelnen Vorkommen sind aufser durch ihren grofsen Reichthum an Austerbänken durch ihren enormen Gehalt an Reptilien sowie an Fischresten der verschiedensten Art ausgezeichnet[3]).

Der Gehalt dieser, die Ueberbleibsel einer untergegangenen Meeresfauna darstellenden Phosphorite an Calciumphosphat schwankt in der Regel zwischen 62 bis 68 Proc. und steigt in einzelnen Fällen bis zu 75 Proc. an. Da diese Phosphorite sich ohne jede Schwierigkeit ziemlich vollkommen aufschliefsen lassen[4]), und der Abbau der Lager bereits an mehreren Stellen in Angriff genommen ist, so wird der algerische Phosphorit zweifelsohne in Bälde eine wichtige Rolle in der Superphosphatfabrikation spielen.

Auch im Staate Tennessee sind neuerdings massenhafte Phosphatablagerungen aufgefunden worden[5]). Wegen ihres beträchtlichen Eisengehaltes, welcher das vollständige Aufschliefsen erschwert, sind

---

[1]) Chem.-Ztg. 1896, S. 151. — [2]) M. D. Leval, Étude sur l'Industrie des Phosphates et Superphosphates, Paris, Wve Dunond et Fils, 1895. — [3]) Im Zusammenhange hiermit steht die von v. Grüber (Chem.-Ztg. 1895, S. 706) mitgetheilte Beobachtung, dafs die algerischen Phosphate beim Erhitzen wie beim Aufschliefsen einen penetranten Geruch entwickeln. — [4]) v. Grüber, l. c. — [5]) Analysen der gleichfalls sehr eisenreichen Phosphate der Marshallinseln hat Adouard, Compt. rend. 119, 1011, mitgetheilt.

jedoch diese Funde vorläufig weniger hoch anzuschlagen, als die schon vor längerer Zeit in dem benachbarten Florida gemachten.

Während in Bezug auf die Betriebsweise der Düngerfabriken keine Neuerungen von Belang zu verzeichnen sind, haben dagegen einzelne analytische Methoden eine wesentliche Modification erfahren [1]). Dies gilt in erster Linie für die Ermittelung des Gehaltes der Thomasmehle an wirksamer Phosphorsäure. Wie bereits im vorigen Jahrgange [2]) erwähnt, ist der Wirkungswerth einer Thomasschlacke annähernd ihrem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure proportional. Da sich weiterhin ergeben hat, dafs die Citratlöslichkeit mit steigendem Kieselsäuregehalt zunimmt, so sind die Hüttenwerke ziemlich allgemein dazu übergegangen, durch Versetzen der Schlacken im feurig-flüssigen Zustande mit Kieselsäure in Form von Sand Producte herzustellen, welche wegen ihres hohen Gehaltes an citratlöslicher Phosphorsäure [3]) erheblich wirksamer, als die früheren Thomasschlacken sind.

Diesen Verhältnissen Rechnung tragend, ist nun von einer durch die Deutsche Landwirthschaftsgesellschaft einberufenen Versammlung von Vertretern der interessirten Kreise beschlossen worden, Thomasmehle vom 1. Juli 1895 ab nur auf Grund ihres Gehaltes an citratlöslicher Phosphorsäure zu bewerthen und von der Ermittelung des Gesammtphosphorsäuregehaltes, sowie des Feinheitsgrades in der Regel abzusehen. Durch diesen Beschlufs ist eine neue, den Bedürfnissen der Landwirthschaft mehr Rechnung tragende Basis für den Handel mit Thomasmehl [4]) geschaffen und die Folgen desselben werden sich zweifellos schon in naher Frist zum Vortheil des gesammten Thomasmehlgeschäftes bemerkbar machen.

Weiterhin ist in Bezug auf die Gehaltsermittelung der Superphosphate zu berichten, dafs nach einem Beschlufs des Verbandes

---

[1]) Ein speciell zum Trocknen von Superphosphaten construirter Schachtofen ist der Firma H. T. Merck u. Co. patentirt worden. — [2]) S. 408. — [3]) Auf diese Weise sind in einzelnen Fällen Producte erzielt worden, welche bis zu 95 Proc. der Gesammtphosphorsäure in citratlöslicher Form enthalten — [4]) Die von dem Verbande der Deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen angenommene Methode zur Gehaltsbestimmung des Thomasmehls an citratlöslicher Phosphorsäure durch Ausschütteln mit einer freie Citronensäure haltenden Ammoncitratlösung ist von P. Wagner, Chem.-Ztg. 1895, S. 1419, sehr eingehend beschrieben worden. Hierzu ist noch zu bemerken, dafs nach Versuchen von Gerlach u. Passon, ibid. 1896, S. 87, eine Lösung, welche nur freie Citronensäure enthält, aus Thomasmehl im Allgemeinen — unter der Voraussetzung bestimmter Concentrationsverhältnisse — ebenso viel Phosphorsäure aufnimmt, wie eine solche, in welcher nebenbei noch Ammoncitrat vorhanden ist. Ein von Reinhardt angegebenes Verfahren zum Aufschliefsen der Gesammtphosphorsäure im Thomasmehl mittelst Salzsäure und Permanganat ist in Stahl und Eisen 1895, S. 415 beschrieben.

der Deutschen Versuchsstationen für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure bei Schiedsanalysen vorläufig nur die Molybdänmethode für zulässig erachtet wird. Das von der analytischen Commission des Vereins Deutscher Düngerfabrikanten hierfür empfohlene Verfahren hat v. Grüber eingehend beschrieben und dabei auch die übrigen, für die Düngerfabrikation in Betracht kommenden Arbeitsweisen behandelt [1]).

Mittheilungen, welche sich auf andere Salze der Phosphorsäure beziehen, liegen nur in beschränkter Anzahl vor. Unter denselben sei nur eine Angabe von Th. Goldschmidt [2]) bezw. von R. Holverscheit [3]) erwähnt, nach welcher sich Natriumphosphat verhältnifsmäfsig leicht dadurch aus Calciumphosphat gewinnen lassen soll, dafs man das letztgenannte Product bei höherer Temperatur mit Natriumbisulfat bezw. mit Schwefelnatrium behandelt. Ob jedoch thatsächlich Natriumphosphat auf Grund der bezüglichen Patente vortheilhaft hergestellt werden kann, bleibt vorläufig eine offene Frage.

Literatur: Stoklasa, Chemische und physiologische Studien über die Superphosphate (Berlin, Parey, 1895).

Cement, Glas und Materialien der keramischen Industrie.

Cement. Die über Cementfabrikation und über Cemente vorliegenden Publicationen beziehen sich auf das Zerkleinern der Klinker im Ofen durch Einführen von Wasserdampf [4]), auf den Einflufs der Asche bezw. des Ofenfutters auf die Zusammensetzung des Brenngutes [5]), auf die Mahlung der Cemente [6]), auf Methoden zur Prüfung der Volumenbeständigkeit hydraulischer Bindemittel [7]), auf die Erhärtungserscheinungen des Portlandcementes [8]), auf die Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel [9]), sowie auf gesinterte Magnesiacemente [10]).

Glas. Zur Herstellung von Flaschen- und Fensterglas benutzt man an vielen Orten schon seit langer Zeit natürliche Silicate, wie Feldspath, Trachyt etc., und erzielt dadurch — abgesehen von dem Vortheil des billigen Alkalis — eine erhebliche Ersparnifs an Brennmaterial, sowie eine längere Betriebsdauer der Schmelz-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 504. Aufserdem ist eine vereinfachte Methode zur Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdänlösung von Hanamann (Chem.-Ztg. 1895, S. 553) und eine solche zur Bestimmung der Thonerde in Phosphaten von H. Lasne (Compt. rend. 121, 63) angegeben worden. — [2]) D. R.-P. 84380 vom 1. Juni 1894. — [3]) D. R.-P. 82460 vom 17. Oct. 1894. — [4]) Thonindustrie-Zeitung 1895, S. 795. — [5]) Ibid. 1895, S. 93, 136. — [6]) Ibid. 1895, S. 66, 732. — [7]) Ibid. 1895, S. 365, 695, 666; 1896, S. 2. — [8]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1005. — [9]) Thonindustrie-Zeitung 1895, S. 553. — [10]) Ibid. 1895, S. 422

öfen. Diese günstigen Erfahrungen erklären sich dadurch, daſs der andernfalls zur Silicatbildung erforderliche Wärmeaufwand wegfällt, und daſs in Folge der Abwesenheit von Alkalisulfat oder -carbonat die Schmelzgefäſse bezw. das Ofenfutter weniger angegriffen werden. Wie die eingangs genannten natürlichen Silicate, so enthält auch die Hochofenschlacke alle Bestandtheile des ordinären Flaschenglases und in richtiger Würdigung dieser Verhältnisse hat neuerdings Ed. Jensch [1]) vorgeschlagen, die Hochofenschlacke zur Flaschenfabrikation nutzbar zu machen. Da die Schlacken am besten im noch flüssigen Zustande weiter verarbeitet würden, so müſsten die Hüttenwerke die Erzeugung von Glas selbst in die Hand nehmen. So viel dem Referenten bekannt ist, sind in einem schottischen Eisenwerke schon vor einigen Jahren ordinäre Flaschen aus Schlacken hergestellt worden; doch lieſs sich bislang Näheres über das dabei benutzte Verfahren nicht feststellen.

In Bezug auf die Brauchbarkeit des von Kaſsner zur Glasfabrikation empfohlenen Calciumplumbats [2]) liegen widersprechende Mittheilungen vor [3]). Jedenfalls ist schon der hohe Preis ein Hinderniſs für die allgemeinere Benutzung dieses Materials in den Glashütten. In Bezug auf die gegenwärtigen Ofenconstructionen ist zu berichten, daſs in Deutschland augenblicklich diejenige von Nehse-Dralle [4]) die allgemeinste Anerkennung findet, während in Amerika und Frankreich vielfach Oefen mit Taylorgeneratoren gebaut werden [5]).

In der Art und Weise der Verarbeitung des Rohglases sind keine Aenderungen eingetreten und auch die Herstellung gefärbter Gläser erfolgt im Allgemeinen nach bekannten Principien. Nur das Gelbfärben des fertigen Glases durch Lasiren ist von Zsigmondi [6]) wesentlich vereinfacht worden. Während bisher das Lasiren nur dadurch bewerkstelligt werden konnte, daſs man das Glas nach dem Bestreichen mit einer Thon-Silbernitratmischung und darauf folgendem Trocknen längere Zeit hindurch in einer Muffel erhitzte, hat Zsigmondi gezeigt, daſs sich dasselbe Resultat in sehr viel kürzerer Zeit erreichen läſst, wenn man das Glas im heiſsen Zustande in eine aus Phosphorsalz und Silbernitrat bestehende Schmelze eintaucht. Dabei dringt dann Silberoxyd in das Innere des Glases, wo es mehr oder weniger weit reducirt

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 222. — [2]) Dingl. polytechn. Journ. 274, 185. Ein von dem Kaſsner'schen nur wenig abweichendes Verfahren zur Herstellung von Plumbat besteht in der Einwirkung von Erdalkali und Luft auf Blei bei höherer Temperatur. D. R.-P. 79454 vom 7. März 1893. — [3]) Sprechsaal, 28, 334. — [4]) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1889, S. 535. — [5]) Ch. Dralle, Chemik.-Ztg. 1895, S. 1203. — [6]) Nach Chem.-Ztg., Rep. 1895, S. 385.

wird und dann eine entsprechend starke Gelbfärbung bewirkt, während der auf dem Glasgegenstande zurückbleibende Ueberzug von Natriumphosphat nach dem Erkalten abspringt.

In Bezug auf das Verhalten einzelner Glassorten beim Erwärmen bezw. gegen bestimmte Reagensflüssigkeiten sind von Přiwoznik[1]) bezw. von L. L. de Koninck[2]) Mittheilungen gemacht worden. Der Erstere hat die Structurveränderungen beschrieben, welche dünnwandige Natronglasröhren beim Erhitzen erleiden, ohne dafs eine Entglasung stattfindet, während der Zweite den Beschlag, welchen mit Magnesiummixtur in Berührung stehende Gläser nach einiger Zeit zu zeigen pflegen, untersucht und als aus einem wasserhaltenden Magnesiasilicat bestehend erkannt hat.

Materialien der keramischen Industrie. Das gelegentlich beobachtete, bisher nicht in befriedigender Weise erklärte Auftreten von brennbaren Gasen in unterirdisch betriebenen Thongruben wird neuerdings von v. Ernst[3]) auf Zersetzung der Holzsubstanz der Auszimmerung verlassener Baue zurückgeführt. Da in allen von v. Ernst untersuchten Fällen der Thon keine organischen Stoffe enthielt und da immer nur dann Gasausbrüche beobachtet werden konnten, wenn die Zimmerung der angrenzenden Strecken stehen geblieben war, so wird man diese Erklärung der eigenthümlichen Erscheinung bis auf Weiteres gelten lassen müssen.

Die im Laufe des Berichtsjahres veröffentlichten Analysen von Thonen bestimmter Fundstätten, von Gesteinsarten etc. eignen sich nicht zur Wiedergabe im Einzelnen und wird bezüglich derselben auf die Originalmittheilungen verwiesen[4]).

Auf die Wichtigkeit der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Rohmaterialien für die Herstellung feuerfester Producte hat Jochum[5]) hingewiesen und gleichzeitig Methoden angegeben, nach welchen sich die Wirkung steigender Zusätze eines Magerungsmittels von bestimmter Korngröfse auf ein bestimmtes Volumen von Thon in verschiedener Siebfeinheit ziffernmäfsig feststellen läfst, während Cramer[6]) eine Reihe von Ver-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 289. — [2]) Chem.-Ztg. 1895, S. 450; 1896, S. 129. In dem letzten Citat findet sich eine Angabe über die im Ostwald'schen Laboratorium eingeführte Behandlung von Glasgeräthschaften mit Wasserdampf behufs Erzielung gröfserer Widerstandsfähigkeiten gegen die Einwirkung chemischer Agentien. — [3]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1895, S. 475. — [4]) Analyse des Kaolins von Münchhof in Böhmen: Sprechsaal 1895, S. 495; Analyse des Thones von Oberbrig: Thonindustr.-Ztg. 1895, S. 1; Analysen von Westerwälder Glashafenthon: ibid. 427; Analyse von Feuersteinthonen der Vereinigten Staaten: ibid. S. 242; Studien über japanische Porcellanthone und Porcellane: Chem. Industrie 1895, S. 130; Zusammensetzung und Verhalten von Dachschiefer: Chem.-Ztg. 1895, S. 1144. — [5]) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingen. 1895, S. 317. — [6]) Thonindustrie-Zeitung 1895, S. 633.

suchen über den Einflufs von Flufsmitteln, wie Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd, auf die Schmelzbarkeit der Thone angestellt hat.

Um das zeitraubende und kostspielige Formen auf der Töpferscheibe zu umgehen, stellt man neuerdings einzelne Porcellan- und Steingutwaaren mittelst eines Giefsverfahrens her. In dieser Absicht verrührt man die Porcellan- etc. Masse mit einer Sodalösung zu einem Brei, welcher — sobald er die erforderlichen Grade von Dünnflüssigkeit erreicht hat — in zerlegbare Gypsformen gegossen wird. Obwohl die Thatsache, dafs Thonmassen durch Versetzen mit einer Sodalösung dünnflüssiger werden, als durch Versetzen mit dem gleichen Volumen Wasser, schon seit längerer Zeit bekannt ist[1]), so hat doch die Ursache dieser verflüssigenden Wirkung der Soda (und der übrigen Alkalien) auf den Thon bislang nicht aufgehellt werden können. Wenn man auch der von Einzelnen geäufserten Ansicht, dafs hierbei endos- und exosmotische Vorgänge eine Rolle spielen, eine gewisse Berechtigung zugesteht, so kann man doch nicht umhin, auch noch andere Factoren in Betracht zu ziehen. Vor Kurzem hat nun B. Kosmann[2]) die gröfsere Beweglichkeit der Thontheilchen in einer Sodalösung durch verschiedene Annahmen, wie insbesondere durch die geringere innere Reibung einer Lösung gegenüber reinem Wasser und durch das Inlösunggehen eines Theiles der Kieselsäure zu erklären versucht. Ob und wie weit jedoch diese Voraussetzungen im vorliegenden Falle zutreffen, mufs im Hinblick auf die hypothetische Natur derselben einstweilen dahingestellt bleiben.

Das Brennen der auf die eine oder die andere Weise geformten Gegenstände erfolgt in Oefen, deren Construction sich gegen früher nicht wesentlich geändert hat[3]). Nur die zum Einbrennen von Schmelzfarben dienenden Muffelöfen haben durch T. Fürbringer[4]) eine Verbesserung erfahren, welche in einer eigenartigen, ein sehr gleichmäfsiges Erwärmen der Muffeln ermöglichenden Anordnung besteht.

Das beim Brennen von glasirten Waaren häufig vorkommende Rissigwerden wird nach Le Chatelier[5]) dadurch verursacht, dafs die amorphe Kieselsäure und alle Kieselsäure haltenden Gebilde mit Ausnahme des Porcellans beim Erhitzen plötzliche Dimensionsänderungen erleiden, während die Glasuren[6]) eine mit der Temperatur stetig wachsende Ausdehnung zeigen.

---

[1]) Hecht, Chem.-Ztg. 1895, S. 879. — [2]) Thonindustrie-Ztg. 1895, S. 382. — [3]) Ueber Neuerungen an Oefen für die keramische Industrie siehe Dingl. polyt. Journ. 298, 54. — [4]) D. R.-P. 72 701. — [5]) Nach Chem.-Ztg. Repert. 1895, S. 298. — [6]) Ueber die Herstellung türkisblauer Kupferglasuren für Porcellanscharffeuer s. Thonindustrie-Ztg. 1895, S. 453.

Unter den Publicationen, welche den Chemiker wie den Hütteningenieur berühren, ist namentlich eine solche von Dürre [1]) über die Beanspruchung der feuerfesten Materialien in der Metallurgie, sowie eine solche von H. Seeger und E. Cramer [2]) über die Zusammensetzung der Dinassteine zu erwähnen. Weiterhin liegen Untersuchungen über die Zusammensetzung alter Thonwaaren und Baumaterialien von Lütgen [3]), Richards [4]), Gary [5]) und C. Böttinger [6]) vor, welche sich jedoch nicht für die auszügliche Wiedergabe im Text eignen.

Analyse. Zum Aufschliefsen von Silicaten hat P. Jannasch das Bleicarbonat empfohlen [7]), später jedoch in der Borsäure ein geeigneteres Mittel für diesen Zweck erkannt.

Weiterhin ist vorgeschlagen worden, das Aufschliefsen mittelst Ammoniumchlorid oder -Sulfat unter Druck zu bewerkstelligen, und soll sich dieses Verfahren weniger für analytische Zwecke als vielmehr für die Löslichmachung einzelner Mineralien wie Cölestin etc. als brauchbar erweisen [9]).

Ueber die Trennung von verbindungsfähiger Kieselsäure vom Quarz mittelst Alkalien hat sich eine Controverse [10]) zwischen G. Lunge einerseits und W. Michaelis andererseits entsponnen, welche noch nicht zum Abschlufs gelangt ist.

Literatur. C. Bischof, Die feuerfesten Thone, deren Vorkommen, Zusammensetzung, Untersuchung, Behandlung und Anwendung. Zweite Auflage. Leipzig, Quandt und Händel, 1895.

Hauenschild, H., Die Kefsler'schen Fluate. Neue Mittel zur Erhärtung und Conservirung von weichen Kalksteinen, Sandsteinen, Mörteln, Cementwaaren, Gyps und Thonwaaren. Zweite Auflage. Berlin, Polytechn. Buchhdlg., 1895.

---

[1]) Thonindustrie-Ztg. 1895, S. 379. — [2]) Stahl u. Eisen 1895, S. 1084. Nach den Angaben von Seeger und Cramer kann die durchschnittliche Zusammensetzung von Dinassteinen verschiedener Provenienz zu 96 Proc. SiO_2, 2 Proc. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und 2 Proc. CaO angenommen werden. In Hinsicht auf Feuerbeständigkeit haben sich neuerdings die deutschen Marken Stella und Lütgen den englischen Marken Allen und Lowood mindestens ebenbürtig erwiesen. — [3]) Thonindustrie-Ztg. 1895, S. 518. Die aus Olympia stammenden Terracotten sind aus einem Thon hergestellt, welcher mit Chamotte gemagert ist, und entspricht die Zusammensetzung der Chamottekörner derjenigen heutiger Klinkerthone. — [4]) Richards hat gefunden, dafs antike athenische Thonwaaren von verschiedenen Fundstellen sich in ihrer Zusammensetzung nur sehr wenig unterscheiden und ist deshalb der Ansicht, dafs alle bis jetzt bekannten keramischen Producte einer localen Töpferei entstammen. Nach Chem.-Ztg. Repert. 1895, S. 107. — [5]) Thonindustrie-Ztg. 1895, S. 689. Die betreffende Mittheilung bezieht sich auf die Zusammensetzung alter Backsteine aus Lüneburg. — [6]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1044. Analysen der Mörtel von Mauern aus verschiedenen Bauperioden. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 364. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2822. — [9]) D. R.-P. 83 905 und 84 290 vom 22. Octbr. 1893. — [10]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1422; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 593, 689.

Explosivstoffe.

Von

C. Haeufsermann.

Entsprechend der wachsenden Bedeutung der Explosivstoffindustrie erfährt auch die diesbezügliche Literatur eine stete Bereicherung. Von den im verflossenen Jahre erschienenen selbständigen Werken ist in erster Linie O. Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe [1]) zu nennen. Dieses Buch enthält neben einer historischen Einleitung eine erschöpfende Darstellung des gegenwärtigen Standes der Explosivstofftechnik und bietet insbesondere ein werthvolles Handbuch für die in der Praxis stehenden Fachgenossen.

Die Aufgabe, den Entwickelungsgang, welcher von den Vorläufern des Schiefspulvers zu den modernen Schiefs- und Sprengmitteln führt, auf Grund eines eingehenden Quellenstudiums zu verfolgen, hat sich v. Romocki in seiner Geschichte der Sprengstoffchemie gestellt [2]). In dem während des Berichtsjahres erschienenen ersten Bande des auf drei Bände projectirten Werkes ist speciell die Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens bis zum Beginn der neueren Zeit geschildert. Theilweise mit demselben Gegenstande, aber in weniger eingehender Weise, hat sich E. Hennebert [3]) in einem kleinen Werke: „Torpilles sèches“ beschäftigt. Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs eine französische Uebersetzung von Salviati's Wörterbuch unter dem Titel: Vocabulaire des Poudres et Explosives von E. Brion [4]) erschienen ist und dafs Vivian B. Lewes [5]) das

---

[1]) Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1895. — [2]) Berlin, Rob. Oppenheim (G. Schmidt), 1895. — [3]) Diese Schrift bildet einen Band der im Erscheinen begriffenen Encyclopédie scientifique des Aide-Memoire. Paris, Gauthier-Villars et fils, G. Masson. — [4]) Paris, Baudoin u. Co., 1895. — [5]) Aus Journ. of the Society of Arts durch Moniteur scientifique (Quesneville), IV. Série, T. IX, II. Part, p. 639.

über die modernen Explosivstoffe Bekannte in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt hat.

Geschofstreibmittel. Während des verflossenen Jahres sind neue Rohmaterialien für die Herstellung rauchschwacher Pulver nicht in Aufnahme gekommen. Nach wie vor bedient man sich ausschliefslich der jederzeit in beliebigen Quantitäten und in einem hohen Grade von Reinheit erhältlichen Baumwolle zur Gewinnung der verschiedenen Nitrocellulosen und verlautet insbesondere von der im vorigen Jahrgange erwähnten Verwendung der Holzcellulose zu diesem Zweck seitdem nichts mehr. Auch die Verfahren zum Gelatiniren und zum Formen der gelatinirten Massen sind im Grofsen und Ganzen unverändert geblieben und nur in Bezug auf Punkte von untergeordneter Bedeutung sind neue Vorschläge aufgetaucht. So empfiehlt die Rheinisch-Westphälische Sprengstoff-Actien-Gesellschaft [1]), den Nitrocellulosegelatinen vor dem Formen Nitropentaerythrit behufs Regulirung der Entzündlichkeit und Verbrennlichkeit zuzusetzen, während K. C. Schüpphaus [2]) den allgemein gebräuchlichen Campher durch Acettoluid und ähnliche Verbindungen ersetzen will.

Das Ziel, Nitrocellulosepulver so voluminös zu gestalten, dafs es — auf gleiche Leistung bezogen — in den Patronen annähernd denselben Raum einnimmt, wie Schwarzpulver und somit unbedenklich in gewöhnlichen Jagdflinten benutzt werden kann, verfolgt M. v. Förster [3]). Er sucht dasselbe dadurch zu erreichen, dafs er aus gelatinirter Nitrocellulose von bestimmter Zusammensetzung sehr dünne Blättchen herstellt und diese rasch trocknet. Auf diese Weise soll es möglich sein, den Blättchen eine gebogene bezw. wellenförmige Gestalt, sowie eine rauhe Oberfläche zu ertheilen. Inwieweit es gelingen wird, durch diese und ähnliche Mittel die Nitrocellulosepulver den verschiedensten Zwecken anzupassen, läfst sich vorläufig noch nicht mit voller Sicherheit beurtheilen. Einstweilen ist speciell wenigstens für Geschütze von grofsem Kaliber die Frage noch nicht gelöst, indem in diesem Falle der Verwendung von Nitrocellulosepulvern die mit der Explosion grofser Ladungen verbundene bedeutende Wärmeentwickelung entgegensteht, welche durch Abschmelzen von Rohrmaterial eine schnelle Abnutzung der Rohrseele und damit eine bald eintretende Verminderung der Trefffähigkeit zur Folge hat [4]).

Sprengstoffe. Auch auf dem Gebiete der Sprengstofffabrikation sind keine principiellen Neuerungen zu verzeichnen.

---

[1]) D. R.-P. 81 644 vom 7. October 1884. — [2]) D. R.-P. 80 776 vom 6. Novbr. 1894. — [3]) D. R.-P. 83 095 vom 13. Jan. 1894. — [4]) Stercken, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingen. 1895, S. 1130.

Ueber die der Chemischen Fabrik Griesheim patentirte Verwendung von Trinitrobenzol [1]) und von Trinitrobenzoësäure [2]) zu Sprengzwecken liegen bislang keine Mittheilungen aus der Praxis vor. Das erstgenannte Präparat besitzt, wie das Trinitrotoluol, vor der Pikrinsäure den Vorzug des indifferenten Verhaltens und ist diesem Präparat auch in Hinsicht auf Sprengkraft etwas überlegen. Dagegen ist der Preis des Trinitrobenzols zu hoch, als dafs es — wenigstens vorläufig — ernstlich mit der billigen Pikrinsäure concurriren könnte. Auch die Trinitrobenzoësäure stellt sich erheblich theurer als die Pikrinsäure und kommt schon aus diesem Grunde nicht weiter in Betracht.

In Bezug auf nitroglycerinhaltende Sprengstoffe ist zu berichten, dafs nach einer Angabe von M. E. Leonard [3]) Gemenge dieses Körpers mit Nitrocellulose etc. durch Zusatz von Harnstoff einen besonders hohen Grad von Stabilität erlangen sollen. Es mufs jedoch bezweifelt werden, ob eine derartige Beimischung von irgend welchem Nutzen ist, falls die zur Herstellung der Sprengstoffmischung benutzten Materialien von vornherein einen genügenden Reinheitsgrad [4]) besitzen. Was anderweitige, insbesondere nitrathaltende Präparate anbelangt, so sind neue Verfahren zur Herstellung solcher von P. Seidler [5]), sowie von M. Wagner [6]) angegeben worden. Der erstgenannte Erfinder verwendet Nitrate im Gemenge mit naphtalinsulfosauren Salzen und will eine innige Mischung der Ingredienzien dadurch bewirken, dafs er die genannten Salze zusammen in Wasser löst und die Lösung unter Umrühren zur Trockne verdampft, während der zweite Salpeter und Harz nicht in der bisher üblichen Weise, sondern im gepulverten Zustande mengt, worauf er die Mischung nur so hoch erwärmt, dafs das Harz eben zu schmelzen beginnt. Auf diese Weise soll sich ein Präparat gewinnen lassen, welches nicht, wie die Favier'sche Mischung, an dem Uebelstande der unsicheren Zündung leidet.

An Stelle der seither allgemein, namentlich für hygroskopische Sprengstoffe benutzten Patronenhülsen aus paraffinirtem Papier hat J. Kolonits [7]) solche aus dünner Metallfolie vorgeschlagen, welche aufserdem noch den Vortheil besitzen sollen, die Sprengarbeit in Schlagwettergruben gefahrlos zu gestalten.

Den gleichen Grad von Sicherheit gegen die Entzündung von Schlagwettern bietet nach den Angaben der Actiengesellschaft Dynamit Nobel in Wien [8]) das Asbestpapier; ein unparteiisches

[1]) D. R.-P. 79 477 vom 7. Nov. 1893. — [2]) D. R.-P. 49 314 vom 7. Nov. 1893. — [3]) D. R.-P. 80 831 vom 23. October 1893. — [4]) Ueber Prüfungsmethoden für Dynamit-Glycerin s. Lewkowitsch, Chem.-Ztg. 1895, S. 1423. — [5]) D. R.-P. 78 679 vom 12. October 1893. — [6]) D. R.-P. 82 542 vom 26. Aug. 1893. — [7]) D. R.-P. 83 313 vom 27. Jan. 1895. — [8]) D. R.-P. 84 514 vom 14. Mai 1895.

Urtheil über die Zuverlässigkeit des einen oder des anderen dieser Mittel im Grubenbetriebe steht jedoch bis jetzt noch aus.

Um Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Grades der relativen Ungefährlichkeit verschiedener Sicherheitssprengstoffe zu gewinnen, ist A. Siersch[1]) in der Weise vorgegangen, dafs er die Gröfse der Flammenerscheinung auf photographischem Wege festzustellen versuchte. Die von ihm in der citirten Abhandlung reproducirten Aufnahmen stehen im Einklange mit den über die Wirkungsweise der einzelnen Präparate herrschenden Ansichten und lassen die photographischen Methoden als für den Dienst der Sprengtechnik vielversprechend erscheinen.

Initialzündungen. Nach den Angaben von H. Maxim[2]) läfst sich das Knallquecksilber durch Vermengen mit Sprenggelatine in ein elastisches Präparat von so geringer Sensibilität verwandeln, dafs Projectile, in welchen sich verhältnifsmäfsig grofse Mengen dieser Zündmasse befinden, gefahrlos abgefeuert werden können. Durch derartige äufserst kräftige Zündungen soll sich der Effect von Projectilen verschiedener Art, wie Granaten, Shrapnels, Torpedos etc., sehr erheblich steigern lassen und würde diese Erfindung, falls sie sich bewährt, voraussichtlich eine grofse Bedeutung für die Militairtechnik erlangen.

Als Mittel, um die Entzündung gewöhnlicher Zündschnüre zu bewirken und gleichzeitig die Uebertragung der Stichflamme der brennenden Pulverseele auf Schlagwetter zu verhindern, sind von Lemcke[3]) die aromatischen Diazosulfosäuren und Dinitrokresole vorgeschlagen worden. Speciell die Diazobenzolsulfosäure zersetzt sich ohne sichtbares Glühen und hinterläfst dabei eine poröse Kohlenmasse, welche wie das Drahtgeflecht einer Sicherheitslampe wirkt. Zur Herstellung derartiger Sicherheitszünder für Zündschnüre verfährt man in der Weise, dafs man an dem einen Ende der Zündschnur vor dem Anfange der Pulverseele etwas Diazobenzolsalz anbringt und dieses dann zur Entflammung bringt. Nach Privatmittheilungen entspricht dieser Zünder allen Anforderungen und steht ihm eine gewisse Zukunft in Aussicht.

Die übrigen im Laufe des Berichtsjahres publicirten Patente auf Zündungen beziehen sich auf eine Dosir- und Füllvorrichtung für Zündhütchen[4]), auf einen Dynamitpatronenzünder[5]), auf eine Zündschnur mit Angabe der Brenndauer[6]), auf elektrische Zünder[7]),

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1896, S. 4. — [2]) D. R.-P. 81 805 vom 2. October 1894. — [3]) D. R.-P. 82 925 vom 11. Febr. 1894. — [4]) V. Adler, D. R.-P. 79 562 vom 8. April 1891. — [5]) Ferguson, D. R.-P. 81 211 vom 30. Mai 1894. — [6]) Rentzsch, D. R.-P. 83 306 vom 8. Jan. 1895. — [7]) Reuland, D. R.-P. 81 069 vom 28. April 1894; Gaupillat u. Co., D. R.-P. 81 582 vom 9. October 1894.

auf eine Zündvorrichtung für Blitzpatronen [1]), sowie auf ein rufsfrei brennendes Zündband [2]). Da die betreffenden Neuerungen rein constructiver Natur sind, so können sie in diesem Berichte nicht weiter gewürdigt werden.

Zündhölzer. Die Frage, wem die Priorität der Erfindung der phosphorhaltenden Reibzündhölzchen gebührt, ist bei dem im Jahre 1895 erfolgten Tode Z. Irinyi's aufs Neue von der Tagespresse ventilirt worden. Die von nicht genau unterrichteter Seite aufgestellte Behauptung, dafs Irinyi der erste gewesen sei, welcher Zündhölzer mittelst Phosphor hergestellt habe, trifft jedoch, wie J. Kellner [3]) schon bei Lebzeiten Irinyi's nachgewiesen hat, thatsächlich nicht zu. Wenn auch nicht in Abrede gestellt werden kann, dafs Irinyi in Wien im Jahre 1836 selbständig auf seine Erfindung gekommen ist, so steht dagegen anderseits fest, dafs Kammerer in Ludwigsburg schon früher Reibzündhölzer unter Benutzung von Phosphor fabricirt hat und dafs derartige Zündmittel bereits im Jahre 1835 im Gebrauche waren.

Von den übrigen Veröffentlichungen, welche die Zündholzfabrikation berühren, ist eine auf die Herstellung von Zündmassen bezügliche Angabe G. Kafsner's [4]) von Interesse, nach welcher an Stelle der von ihm schon früher als Zusatz zu Zündmassen vorgeschlagenen Plumbate auch die Erdalkalisalze der Polybleisäuren benutzt werden können, wie solche aus den Orthoplumbaten durch Erhitzen mit Wasser unter Druck bezw. durch Behandeln mit geringen Mengen von Säuren erhalten werden. So viel bekannt, haben sich aber Salze der Bleisäuren bis jetzt nicht in die Zündwaarenfabrikation einzuführen vermocht.

---

[1]) Bösl, D. R.-P. 82968 vom 15. April 1894. — [2]) Freise, D. R.-P. 80414 vom 26. April 1894. — [3]) Handbuch der Zündwaarenfabrikation. A. Hartleben's Verlag, Wien, Pest, Leipzig, 1886. — [4]) D. R.-P. 82583 vom 1. Aug. 1894. Die Salze der Polybleisäuren sind aufserdem als Oxydationsmittel in der Zeugdruckerei, sowie zur Firnifsfabrikation empfohlen worden.

Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Von

M. Märcker und **W. Naumann.**

1. Zuckerfabrikation.

Anbau der Zuckerrübe. Bei einer Reihe von Untersuchungen, die Petermann[1]) zu Gembloux in den Jahren 1883, 1884 und 1887 anstellte, hatte er sich die Frage gestellt: Würde sich der Ankauf von Kali mehr in seiner Verbindung als schwefelsaures, phosphorsaures oder selbst als salpetersaures Salz empfehlen? Die Versuche ergaben, dafs die mit Phosphorsäure (P_2O_5) + Stickstoff (N) + schwefelsaurem Kali gedüngten Parcellen des Versuchsfeldes (ein thonhaltiger Sandboden) gegenüber den mit $N + P_2O_5$ ohne Kali gedüngten einen Mehrertrag von 33 Francs pro Hectar lieferten, ebenso ergab die Bilanz des zweiten Versuchsfeldes von 1889 einen Mehrertrag im Geldwerth von 38 Francs pro Hectar (unter obigen Bedingungen), während sämmtliche mit Chlorkalium gedüngten Parcellen nur Verluste brachten. — Bei früheren Versuchen hatte er schon gefunden, dafs die beste Art, der Rübe das zu ihrem Wachsthum nothwendige Kali zuzuführen, die Form von Kaliphosphat sei; auch bei den jetzigen diesbezüglichen Versuchen erzielte er bei einer Düngung von $N + P_2O_5$ + Kaliphosphat einen bedeutenden Mehrertrag, und zwar im Werthe von 121 Francs pro Hectar, während $N + P_2O_5$ + Kalisalpeter nur ein ganz geringes Plus ergab. — Bei dem Chlorkalium (pur.) sind die Resultate von 1888 und 1889 absolut gleich jenen von 1883, 1884 und 1887, und zwar geht aus den Versuchen von 1888 und 1889 hervor, dafs der Zuckergehalt um so geringer wird, je mehr die Anwendung des Chlorkaliums mit der Aussaat zeitlich zusammenfällt. Bei der Anwendung von Chlorkalium bei der Vorfrucht

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 34, 105.

und vor dem Winter findet das Minimum, bei der Anwendung nach dem Winter das Maximum an Zuckerverlust statt. Einen entschieden günstigen Einflufs auf die Zuckerbildung hatte jedoch das im Frühling angewandte schwefelsaure Kali ausgeübt. Beim Ersetzen des Chlorkaliums durch Kalisalpeter wurde ein günstiger Erfolg bezüglich der Ausbeute an Gewicht erzielt, und durch Weglassen des Chlors der Zuckergehalt (um 0,64 Proc.) erhöht. Bei allen Versuchen (und zwar wird ausdrücklich auf die gröfsere Ausbeute an Zucker aufmerksam gemacht) sind es die mit Kaliphosphat gedüngten Parcellen, die die günstigsten Resultate ergeben haben.

Wie sehr man mit der Individualität des Bodens und mit dem Klima zu rechnen hat, und die von Petermann gefundenen Resultate nicht ohne Weiteres auf die Praxis anwenden kann, zeigen die ausgedehnten exacten Düngungsversuche, auf circa 15 verschiedenen Bodenarten, von Märcker[1]). Dieselben haben ergeben, dafs durch die Anwendung von Kalisalzen in dem nassen Jahre 1894 auch bei $7^1/_2$ Centner Kainit, in drei Portionen gegeben, eine Depression des Zuckergehaltes im Durchschnitt nicht eingetreten ist (ebenso nicht im Durchschnitt der drei vorhergehenden Jahre), so dafs sich also eine Verschlechterung der Qualität auch durch die grofsen Gaben der chlorhaltigen Düngemittel in diesem nassen Jahre nicht eingestellt hat. — Gleich günstige Erfolge mit Kainit erzielte Hoppenstedt auf schwerem Boden, und aus seinen Ausführungen geht hervor, dafs der Kalidüngung zu Rüben auch auf schwerem Boden eine gröfsere Bedeutung nicht abzusprechen ist. — Durch Anwendung des Kalis als Kalisalpeter wurden durch Schneidewind und Müller folgende, nicht uninteressante Thatsachen festgestellt: die mit Kalisalpeter gedüngten Rüben wuchsen nicht so schnell, sondern blieben in ihrem Wachsthum erheblich gegenüber den mit salpetersaurem Natron gedüngten zurück, und die letzteren verloren beim Reifen auch ihre Blätter viel eher, so dafs ganz zweifellos durch Anwendung des Kalisalpeters eine Verzögerung der Entwickelung der Rüben eingetreten ist, welche sich allerdings schliefslich nicht wesentlich im Zuckergehalt aussprach. Interessant ist es ferner, dafs die Rüben, welche mit Kalisalpeter gedüngt waren, viel mehr Blätter entwickelten als die mit Natronsalpeter. Wo aber viel Blätter sind, da kann viel Zucker erzeugt werden, und das ist ein Ausgangspunkt, der benutzt werden mufs, wie man die Blätter für die Aufspeicherung gröfserer Zuckermengen in den Rüben nutzbar machen kann.

---

[1]) Bericht über die Thätigkeit der agricultur-chemischen Versuchsstation Halle a. S. 1894.

Fabrikation. Saftgewinnung. Ein glatteres Arbeiten in der Diffusion, ja im ganzen Betriebe, sowie die Erzielung reiner Säfte soll durch Frost's[1]) Vorrichtung zur Vertheilung des Zuckersaftes im Diffuseur erzielt werden. Mit Hülfe dieser Vorrichtung wird bei der Auffüllung eines mit frischen Schnitzeln beschickten Diffuseurs der im vorher gefüllten Diffuseur enthaltene Saft von oben eingeleitet, und zwar an die innere Wand, an welcher er herabrieselt. Es fliefst hier, entgegen der üblichen Ausführungsweise, zuerst der kalte und zuckerreichste Saft ein und lagert sich unten, während der leichtere und wärmere Saft sich über ihn legt; ebenso geht beim Abdrücken des Saftes zum Saturiren zuerst der unten im Diffuseur befindliche zuckerreichste und kälteste über, indem er im Diffuseur durch stetig leichter und wärmer werdenden Saft verdrängt wird. Hierdurch wird bewirkt, dafs der später zur Verdampfung kommende Saft schwerer und zuckerreicher ist bei dem gleichen Saftabzuge von derselben Menge Rübenschnitzel, dafs die Auslaugung der Schnitzel unter sonst gleichen Verhältnissen besser sein mufs, oder umgekehrt, dafs man mit einer kürzeren Batterie, d. i. über weniger Gefäfse diffundiren kann, um die gleiche Auslaugung wie bei der bisherigen Methode zu erzielen.

Saftreinigung. Zur Reinigung von Zuckersäften hat sich Jules Hignette[2]) ein Verfahren patentiren lassen, das in einer systematisch fortgesetzten Decantation unter Beihülfe von Centrifugen besteht und die gegenwärtig gebräuchlichen Apparate zu vereinfachen und die Fabrikationskosten zu verringern bezweckt. Wenn man zu einem Saft von etwa 15° C. Kalkmilch hinzufügt, so können sich in 100 Thln. Saft 23 Thle. Kalk lösen. Läfst man diese kalte Lösung stetig in eine geschlossene Centrifuge mit einer von einem Blechmantel umgebenen Siebtrommel einlaufen, welche mit grofser Geschwindigkeit rotirt, und führt gleichzeitig Kohlensäure ein, so bildet dieselbe mit dem in der Flüssigkeit gelösten Kalk kohlensauren Kalk, wobei gleichzeitig die eiweifshaltigen Substanzen des Saftes mit gefällt werden, und in Folge der Centrifugalkraft schlagen sich die zunächst im Safte suspendirten Niederschläge auf die Wandung der Trommel nieder, indem sie dabei die Farbstoffe und andere Verunreinigungen des Saftes mit sich reifsen. Der noch freie Kohlensäure führende Saft fällt dann den in einer zweiten Centrifuge oder einem gewöhnlichen Saturateur befindlichen Kalk aus und veranlafst nach dem Absetzenlassen eine vollkommene, bleibende Klärung, weshalb auch nur gerade die nothwendige Menge Kohlensäure eingeleitet wird, um den

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 34, 45. — [2]) Ibid. 34, 76.

vorhandenen Kalk zu fällen. Bei dem neuen Verfahren gebraucht man weniger Kalk als früher, und der Saft wird schnell von seinen Verunreinigungen befreit. Man soll nach diesem Verfahren in der Kälte oder noch besser bei 80° C. arbeiten können. Hält man es für nöthig, zur vollkommenen Entfärbung schweflige Säure zu benutzen, so behandelt man die durch die zweite Centrifuge abgesonderten Säfte in einer dritten in gleicher Weise mit schwefliger Säure, wie vorher mit Kohlensäure.

An Stelle des Aetzkalkes zur Reinigung der Säfte hat Oskar Schmidt[1]) einen neutral reagirenden humussauren Kalk angewandt. Man gewinnt denselben, wenn man aufs Feinste zerriebene Humussubstanzen (besonders Braunkohle) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit Kalkmilch bis zur vollkommenen Neutralisation der Humussubstanzen mischt oder diese mit dem Oxyd oder Hydroxyd gleichzeitig in einer Nafsmühle vermahlt. Diesen so erhaltenen Humatbrei trägt man in heifse, am besten kochende Rübensäfte ein und erhält nach Angabe des Patentinhabers schon mit 0,2 bis 0,3 Proc. Kalk, in obiger Form, eine vollkommene zur tadellosen Filtration genügende Scheidung. Der geschiedene Saft ist zwar schon zum Eindampfen fertig, kann aber nach Wunsch noch mit schwefliger Säure, sowie nach Trennung von Humatschlamm mit Kalk behandelt werden, wenn es sich um besonders helle Säfte oder um Zerstörung von Invertzucker handelt. Die Anwendung der Braunkohle in Combination mit Kalk ist zwar nicht neu, doch wurde früher Braunkohle und Kalk getrennt den rohen Säften beigemischt, weshalb zuweilen bei einer durch Säuregehalt recht gefährlichen Braunkohle mit erheblichen Kalkmengen gearbeitet werden mufste. Im vorliegenden Verfahren wird durch die Anwendung des Kalkes in Form einer unlöslichen, neutralen chemischen Verbindung, in welcher er nur zu Umsetzungen, nicht aber zu Zersetzungen geeignet ist, die Einwirkung des Kalkes als freier Base auf die Eiweifsstoffe vermieden und ein ganz anderer chemischer Effect erzielt.

Bei der Saturation der kalkhaltigen Säfte soll die Kohlensäure nach einem patentirten Verfahren von M. Wolff[2]) einfacher und besser ausgenutzt werden, als es bisher möglich war. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, dafs man den gekalkten Saft in einem von Saturationsgas langsam durchzogenen Raume in Form eines Sprühregens möglichst fein vertheilt. Letzteres kann z. B. geschehen, indem man den Saft unter Druck durch gewöhnliche Düsen gegen flache oder flachconische Wände treibt, oder vermittelst Streudüsen oder Strahlapparate.

Zur Abscheidung der ausgefällten Substanzen mufs man den

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie **34**, 130. — [2]) Ibid. **34**, 200.

Saft absetzen lassen oder man kann ihn, wie schon oben erwähnt wurde, filtriren. Die Filtration mufs natürlich bei Reinigung des Filters unterbrochen werden und wirkt deshalb störend. Die sich immer mehr vervollkommnende Technik hat auch diesen Uebelstand überwunden, und es sind jetzt continuirliche Saftfilter hergestellt worden. Pierre Droeshout[1]) hat ein Filter erfunden, welches die Filtration trüber Säfte unter Aussüfsung des Schlammes in der Art fortlaufend bewirkt, dafs der Saft einem sich wagerecht fortbewegenden endlosen, d. i. nach dem Saftzulauf zurückkehrenden Filtertuch zugeführt wird. Dieses verschiebt sich unter der Saftzuführung zwischen einem Tisch, welcher aus einer Reihe von an eine Nutschvorrichtung gelegten Auffanggefäfsen zusammengesetzt ist und oberhalb dessen Brausevorrichtungen angeordnet sind, so dafs im ersten Auffanggefäfs unverdünnter, in jedem folgenden dagegen ein entsprechend verdünnter Saft abgezogen, und vom Umkehr-Ende des Tisches ab der ausgesüfste Schlamm in ein Setzgefäfs abgeworfen resp. abgebürstet wird.

Concentration des Saftes zu Füllmasse. Zur Concentration der gereinigten Saftmengen mufs eingedampft werden, und zwar hat die Anwendung mehrerer Verdampfkörper in neuester Zeit einige bemerkenswerthe Verbesserungen erfahren. Bei dem bisher üblichen Verfahren in Zuckerfabriken wurden die in den, unter verschiedener Luftverdünnung arbeitenden Körpern enthaltenen verdampfenden Säfte continuirlich vom ersten zum zweiten Körper, von diesem zum dritten u. s. w. bis zum letzten direct mit den Temperaturen, bei welchen sie im vorhergehenden Körper verdampften, übergeführt. Diese allgemein übliche Arbeitsweise leidet an zwei Uebelständen, welche an einem Dreikörpersystem näher erläutert werden sollen. Die Temperatur des im ersten Körper entwickelten Brüdens beträgt 96°, der verdampfende Saft mufs dann doch mindestens dieselbe Temperatur, in Wirklichkeit noch eine etwas höhere besitzen. Dieser über 96° heifse Saft wurde nun bisher continuirlich dem zweiten Verdampfkörper zugeführt, wo er schon bei 78° C. verdampft; damit nun der sich aus dem ersten Körper entwickelnde Brüden wirken kann, mufs der Saft im zweiten Körper durch freiwillige Verdampfung eine Abkühlung erleiden, denn dann erst kann sich der Brüden des ersten Körpers condensiren und demzufolge durch die entstehende Luftverdünnung erst ein weiteres Verdampfen im ersten Körper eintreten. Der im zweiten Körper entwickelte Brüden hat im günstigsten Falle auch 78°, welche zur Verdampfung im dritten Körper bei 60° dienen. Hier ist dann der Vorgang genau der

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 34, 25 u. 26.

gleiche, wie zwischen den beiden ersten Körpern. Die Leistungsfähigkeit des Brüdens wird bei den obigen Vorgängen nicht genügend ausgenutzt, da die Condensationsfähigkeit des nachfolgenden Körpers für die Brüden des voraufgehenden verringert ist, die Verdampfung in dem jedesmal voraufgehenden Körper also verlangsamt wird. Diese genannten Umstände erzeugen ein kurz wechselndes Stauen und ein stofsweises Kochen im Verdampfapparate und bewirken eine Herabminderung der Wärmeübertragung. Hieran schliefst sich noch der zweite Uebelstand, nämlich der, dafs durch die plötzliche Verdampfung der durch den in den nachfolgenden Körper einströmenden Saft gebildeten Safttropfen Safttheilchen mit den Brüdendämpfen übergerissen werden. Alle diese Uebelstände werden, wie Tiemann[1]) angiebt, vermieden, wenn man die aus der Diffusionsbatterie kommenden kühlen Rohsäfte durch Röhrenkühler vom dritten bis zum ersten Körper aufsteigend zweckmäfsig erwärmt und dadurch die Säfte zwischen den einzelnen Körpern durch den immer wärmer werdenden Rohsaft entsprechend herunterkühlt. In vielen Fällen wird es schon genügen, nur den Saft, der zum letzten Verdampfkörper übergeführt wird, herunter zu kühlen, um dadurch eine genügende Mehrleistung zu erzielen, denn die dadurch bewirkte lebhaftere Condensation der Brüden aus dem vorhergehenden Körper bewirkt ein lebhafteres Kochen in dem gesammten Systeme.

Verarbeitung der Füllmasse. Bei dem vorzüglichen Rübenmateriale, über welches man jetzt verfügt, hat man so reine Säfte, dafs man immer auf Korn arbeitet. Füllmassen vom Blankkochen erhält man jetzt nur noch bei der Verarbeitung der Syrupe, welche von den Zuckerkrystallen getrennt sind, und welche so viel Nichtzucker enthalten, dafs eine Kornbildung im Vacuum nicht möglich ist. Bei der Verarbeitung der Füllmasse besteht die Hauptarbeit darin, die Krystallisation so zu leiten, dafs man eine möglichst hohe Ausbeute von gut ausgebildeten Krystallen erhält.

Sollen bei der Krystallisation des Zuckers, speciell bei der in Bewegung, in Füllmassen gute Resultate erzielt werden, so ist es unbedingt nothwendig, ganz genau und so oft als möglich den Procentsatz des Wassers und den Reinheitsquotienten der im Betriebe befindlichen Füllmasse zu bestimmen. Es wird so lange von einer richtigen Controle beim Kochen keine Rede sein können, als man sich damit begnügt, mit unbewaffnetem Auge die Bildung der Krystalle zu verfolgen und so lange es dem Kocher überlassen bleibt, nach seinem eigenen Gutdünken zu arbeiten. Stohmann

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie **34**, 130.

sagt: „Mit dem Einziehen des Saftes in das Vacuum ist eine Grenze erreicht, bei welcher angelangt in der Hauptsache das Wissen aufhört und das Können an seine Stelle tritt, wo die sonst überall den Betrieb beherrschenden Lehren der Wissenschaft der Erfahrung und dem durch lange Uebung geschärften praktischen Blick des Individuums Platz machen müssen.“ Der Siedepunkt, bei welchem die Füllmasse ins Kochen kommt, ist ein um so höherer, je mehr Dichtigkeit die Füllmasse besitzt. Die Beziehungen nun, welche zwischen der Luftleere im Verkochapparate, der Dichtigkeit der Füllmasse und der Temperatur ihres Siedepunktes bestehen, haben J. Curin[1]) zur Erfindung des Brasmoskops oder Siedepunktdichtigkeitsmessers geführt, worauf man gleichzeitig durch einfaches Ablesen die Dichtigkeit der Füllmasse (oder richtiger gesagt des flüssigen Theiles dieser Füllmasse), die Temperatur ihres Siedepunktes und die Luftleere, wobei sie kocht, bestimmen kann. Hat man dann die Menge der eingekochten Füllmasse, die Ausbeute und eventuell auch die Qualität des Zuckers und Syrups, ferner die Luftverdünnung, die Dichte und Temperatur bei jeder Probe, sowie auch die Menge Saft, welche das erste Mal ins Vacuum eingezogen, und den Saft, welcher auf die einzelnen Verdünnungen beim Einziehen verbraucht wurde, endlich auch die Angabe des Zeitpunktes, wann der Sud zu kochen begann, wann das Austrocknen (die letzte Probe) anfing und wann der Sud abgelassen wurde, dann wird man bald zur richtigen Aufzeichnung der Methode kommen, d. h. die Menge des Saftes bestimmen können, welche zum Einziehen und Verdünnen der Füllmasse in verschiedenen Stadien nothwendig ist.

Bei dem Eindickungsverfahren im Vacuumapparate zieht man bei einer bestimmten Concentration nach und nach kleine Mengen Zuckerflüssigkeit nach, wodurch die bereits gebildeten Krystalle wachsen, da die auf einmal nachgenommene Menge Zuckersaft nicht bedeutend genug ist, um eine grofse Verdünnung oder sogar eine Wiederauflösung der bereits gebildeten Krystalle herbeizuführen. Dabei besteht der Nachtheil, dafs sich in Folge der kochenden Bewegung die zugeführte Lösung sofort mit der bereits stark entzuckerten und grofse Mengen Nichtzucker enthaltenden Mutterlauge vermischt, wodurch die nachgezogene reinere Lösung derartig mit Nichtzucker angereichert wird, dafs ihre Fähigkeit, die Zuckermoleküle in fester Form abzuscheiden, verändert wird. Die vorliegende Erfindung von Bergreen[2]) soll nun die

---

[1]) Zeitschr. f. Zucker-Industrie in Böhmen 18, 545; durch Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 35, 151. — [2]) Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie 34, 154.

Vermischung der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit der Mutterlauge bis auf ein ganz geringes Maſs einschränken. Man führt zu diesem Zwecke die Zuckerlösung, welche bisher dem Vacuumkocher zugesetzt wurde, in die Centrifuge auf den darin behufs Abschleuderns der Mutterlauge enthaltenen Zucker ein und läſst sie so einwirken, daſs eine Abscheidung von Krystallen neben der bekannten, durch sogenanntes Decken reinigenden Wirkung der Zuckerlösung stattfinden kann. Das Abschleudern geschieht im luftleeren Raume und bei einer solchen Temperatur, daſs die abgeschleuderte Mutterlauge — welche durch die Abscheidung von Zucker in fester Form entsprechend verdünnt wurde — stets wieder in einen derartig concentrirten Zustand versetzt wird, welcher genügt, um wieder neue Zuckerkrystalle abzuscheiden. Ferner kann der abgeschleuderte und wieder concentrirte Syrup von der zuletzt mit einer Zuckerlösung beschickten Centrifuge auf die vorhergehende übergeführt werden, welche die unreinere Zuckerschicht enthält, so daſs auſserdem hierdurch ein systematisches Verdrängen der Mutterlauge in bekannter Weise in einer Batterie von Centrifugen ausgeführt werden kann. Da bei vorliegendem Verfahren die Mutterlauge (der Syrup) sich in Folge des heiſsen Zustandes sehr leicht abschleudern läſst, so muſs bei Verarbeitung von Füllmasse dieselbe sehr stramm eingekocht werden, bevor sie in die Centrifuge gefüllt wird. Auch kann die Geschwindigkeit der Centrifuge entsprechend verlangsamt werden, um zu verhindern, daſs die heiſse Mutterlauge oder die zugeführte reinere Zuckerlösung zu rasch durch die Zuckerschicht in der Centrifuge hindurchgeführt wird. Da durch die gleichzeitige Einwirkung der Luftleere und der Wärme eine Verdampfung der Mutterlauge stets wiederholt stattfindet, so muſs — neben der bekannten reinigenden Wirkung der zugeführten Zuckerlösung — auch eine gröſsere Zuckerabscheidung aus der Zuckerlösung stattfinden.

Um die Zuckerkrystalle der Füllmasse von der Melasse zu trennen, wurden bisher in den Zuckerfabriken ausschlieſslich Centrifugen verwandt. Ein Verfahren von Liebermann und Bojanowsky[1]) beruht auf der Verwendung von Filterpressen. Bei diesem Verfahren wird die Masse zunächst in die Filterpresse getrieben, bis keine Melasse mehr ausflieſst, worauf Klärsel in die Presse eingepumpt und schlieſslich wieder abgesogen wird. Nach Angabe der Patentinhaber bietet das Verfahren folgende wesentliche Vortheile: 1. eine vollständige Ausbeute an Krystallzucker aus der Füllmasse; 2. die Vermeidung von jeglichem Verlust an Füllmasse, welcher beim Eingieſsen in die verschiedenen Centrifugen nicht vermieden werden kann; 3. eine Verminderung der

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 34, 27.

Dampf- und Arbeitskraft, und dann noch eine Beschleunigung, Reinlichkeit und Verbilligung der Arbeit.

Zur Gewinnung des in den eingekochten Zuckerabläufen (Nachproductfüllmassen) enthaltenen Zuckers arbeitet Lauke[1]) nach neueren Erfahrungen folgendermafsen: Er überläfst die eingekochten Abläufe in verschliefsbaren Gefäfsen, welche mit mehreren Stutzen (für Prefsluft, Luftleere, Syrupabflufs u. s. w.) und Doppelmantel zum Anwärmen versehen sind, der Krystallisation, indem sie, um den Syrup dünnflüssig zu erhalten, ununterbrochen angewärmt werden. Nachdem der Zucker auskrystallisirt ist, wird Prefsluft auf die Mischung gestellt, um den Syrup durch die am Boden des Gefäfses befindlichen Ablafsstutzen abzudrücken. Darauf werden die Ablafsstutzen geschlossen und der zurückgebliebene poröse Zuckerblock wird entweder trocken entfernt oder aber aufgelöst und die erhaltene Zuckerlösung, welche einen Reinheitsquotienten von 90° und darüber zeigt, mit Dicksaft oder direct verkocht.

Consumzuckerarbeit. Die zur Raffinirung bestimmten Mengen Rohzucker werden in möglichst reinem, heifsem Wasser zu einer concentrirten Lösung geschmolzen; bei der guten Vorreinigung des Rohzuckers hat man in letzter Zeit von der Filtration über Knochenkohle absehen können, da eine entfärbende Wirkung wegen des zur Verwendung gelangenden gereinigten Rohmaterials nicht mehr nothwendig ist. Man hat an Stelle derselben eine rein mechanische Filtration durch Filterpressen nach Patent Soxhlet angewandt, wobei die filtrirende Schicht aus Holzmehl und Kieselguhr besteht. Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Kochkläre (Zuckerlösung) wird dann im Vacuum entweder auf recht grobe Krystalle verkocht, die geschleudert werden, oder auf feinkörnige Füllmasse, die dann recht heifs in Formen (Brotformen) gefüllt werden. — Für das stetige Raffiniren von Zucker bei der Würfelzuckerfabrikation, gemäfs Patent 42754, hat sich Prangey[2]) noch zwei Verbesserungen an dem dazu gehörigen Apparat patentiren lassen. Und zwar betrifft die eine Verbesserung eine Einrichtung zur Erzeugung einer beliebig regulirbaren Saugung an allen Theilen unterhalb des Tisches ohne Ende, welcher die Zuckermasse transportirt, um das Abtropfen der Masse, ihre Reinigung, ihre Trocknung und ihre Abkühlung zu erleichtern. Die Vorrichtung besteht aus einer Reihe gleich geformter Trichter, welche neben einander unterhalb des arbeitenden Theiles des Tisches ohne Ende für die Zuckertafeln angeordnet sind. Diese Trichter sind an ihrem unteren verengten Ende mit einem oder mehreren Sammelrohren verbunden, in welchen

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 34, 244. — [2]) Ibid. 34, 174.

Luftverdünnung erzeugt wird. Die Röhre, vermittelst deren der Trichter mit dem Sammelrohr verbunden ist, besitzt ein Abschlufsorgan, um das Saugvermögen in jedem Trichter unabhängig von allen anderen reguliren zu können. Bei dem Wege über die Trichter wird der Zucker theils nach einander, theilweise auch gleichzeitig folgenden Operationen unterworfen: der Erstarrung, Abtropfung, Klärung, Saugung, Trocknung und Abkühlung. Die verschiedenen Saugtrichter sind auf drei Sammelrohre vertheilt. Das erste Rohr nimmt den Grünsyrup bei der künstlichen Abtropfung und einen Theil des Decksyrups auf. Das zweite Sammelrohr nimmt den Decksyrup auf, welcher bei der Saugung nach dem letzten Klärprocess abgeht. Dieser Syrup kann in ein erhöhtes Gefäfs gedrückt und systematisch als erstes Klärsel weiter benutzt werden. Im dritten Sammelrohr ist sehr wenig oder gar keine Flüssigkeit enthalten. — Die andere Verbesserung ist in den Patentansprüchen gekennzeichnet: 1) Vorrichtung zum stetigen Raffiniren von Zucker, darin bestehend, dafs ein einziger perforirter Tisch ohne Ende angewendet wird, welcher auf seinem arbeitenden Theile durch einen theilweise aus vollen Stäben, theilweise aus hohlen Stäben gebildeten Rost getragen wird; 2) Führung des erwähnten Tisches in seitlichen Nuthen; 3) die Regulirung des Tisches ohne Ende vermittelst einer horizontal verschiebbaren Endtrommel in seiner Spannung.

Melasseentzuckerung. Zu den vielen schon lange bekannten Entzuckerungsverfahren der Melasse kommt neuerdings noch ein neues hinzu, das Bleisaccharatverfahren von Kafsner[1]), dessen Priorität allerdings A. Wohl[2]) für sich in Anspruch nimmt. Die einzelnen Phasen des von Kafsner beschriebenen Kreisprocesses sind folgende: 1) Lebhaftes Zusammenrühren bezw. Suspendirung von Bleioxyd mit Wasser unter Zufliefsenlassen der unreinen Zuckerlösung, Melasselösung, eventuell auch umgekehrtes Arbeiten. 2) Einleitung oder Unterstützung der Saccharatbildung durch gelindes Erwärmen. Ist die Saccharatbildung eine rasche, namentlich in concentrirter Lösung, so kann man bereits eine spontane Erwärmung beobachten. 3) Stehenlassen der breiförmig gewordenen Mischung bis zur völligen Krystallisation. 4) Trennung der flüssig gebliebenen Bestandtheile durch mechanische Mittel. Es resultirt a) eine concentrirte Salzlösung, welche auf Pottasche verarbeitet wird; b) Saccharat, welches noch mehrmals mit Wasser gewaschen wird; die verdünnten Waschwässer können an Stelle von Wasser zur Herstellung der Melasselösung dienen. 5) Saturation des dick eingemaischten Saccharats durch Kohlen-

---

[1]) Zeitschr. für Rübenzucker-Industrie 35, 166. — [2]) Ibid.

säure. 6) Trennung der Zuckerlösung von Schlamm. 7) Entbleiung der Zuckerlösung mit darauf folgender Filtration, falls es erforderlich sein sollte. 8) Einkochen der Zuckerlösung, und 9) Regenerirung des Bleioxyds und der Kohlensäure aus dem gewaschenen Saturationsschlamm. Nach Kafsner's Dafürhalten kann gegen die Anwendung von Blei kein stichhaltiger Einwand erhoben werden, da für dessen Abscheidung es aufser der Anwendung von Kohlensäure, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelverbindungen schliefslich noch den elektrischen Strom giebt. Zudem ist gerade die Erkennung und die Abscheidung des Bleies eine der leichtesten chemischen Operationen. Ferner ist auch in der jahrelang stattgehabten Anwendung des gleichfalls giftigen Baryts zur Scheidung der Rübensäfte, bezw. zur Gewinnung von Zucker aus Melasse ein Jedermann beruhigender Präcedenzfall gegeben.

Nebenfabrikation. Zur Herstellung von Rübensyrup werden die zu verarbeitenden Rüben durch direct einströmenden Dampf gar gekocht, darauf ausgeprefst, worauf der erhaltene Saft in offenen Pfannen, Vacuums oder Verdampfapparaten eingedickt wird. Dieses Verfahren hat aber verschiedene Uebelstände, welche auf die Qualität und Bekömmlichkeit des Saftes höchst störend einwirken können. Nach dem neuen Verfahren der Firma Werner[1]) werden die Rüben in doppelwandigen Gefäfsen (Vacuums) gekocht und der sich beim Kochen bildende Brüden durch eine Pumpe abgesogen. Diese Gefäfse sind in Batterien aufgestellt und mit einander verbunden. Der Dampf, welcher mit den Rüben selbst nicht in Berührung kommt, wird in die Doppelwandungen des ersten Gefäfses eingelassen und strömt durch die anderen in gleicher Weise weiter, das Condenswasser wird schliefslich durch einen Condenstopf zum Speisegefäfse der Kessel geleitet. Den Brüden eines Fasses zum Kochen der übrigen Gefäfse zu benutzen, ist nicht zweckmäfsig, da derselbe sehr ätzend ist und die Wandungen bald durchfressen würde. Er besitzt einen ekelhaften, bitteren Geschmack. Die so unter Luftleere gekochten Rüben geben einen hellen, rein schmeckenden Saft, der daraus gekochte Saftsyrup ist goldgelb, so schön von Qualität und aromatisch von Geschmack, dafs er als Delicatesse gelten kann. Das Filtriren und Verdampfen geht wesentlich leichter vor sich, der Saft dampft rasch und ruhig ein, bildet keinen Schaum und steigt nicht. Nach den vorgenommenen Versuchen ist seine Haltbarkeit sehr grofs.

Verwerthung der Abfallstoffe. Alle Bestrebungen, die Verwendung der Diffusionsrückstände der Zuckerfabriken möglichst

[1]) Zeitschr. für Rübenzucker-Industrie 35, 145.

rentabel zu gestalten, gehen darauf hinaus, das in grofsen Mengen vorhandene Wasser zu beseitigen. Zwei Neuerungen an Schnitzelpressen von Bergreen sollen ihren Zweck sehr gut erfüllen und sind dem Erfinder patentirt worden. — Zur Trocknung von Diffusionsrückständen hat Hecking[1]) eine Vorrichtung mit zwei concentrisch angeordneten Trommeln construirt; die Neuerung bezweckt eine Eintheilung der Trocknung in Vortrocknung mit höherer Temperatur und eine Nachtrocknung mit niedriger Temperatur, beides in einem Apparate. — Während bei sämmtlichen Verfahren die Rübenschnitzel als solche getrocknet werden, wendet Drost[2]) die ausgelaugten Rübenschnitzel in einem zu feinem Brei geriebenen Zustande an. Die beim Trocknen entstehenden Brüden lassen sich mit Vortheil zur weiteren Schnitzeltrocknung in einem sogenannten Mehrkörperapparate nutzbar machen. Die Apparate erfordern allerdings kräftige Luftpumpen. Aus dem letzten Schnitzeltrockenverdampfapparate erhält man die Schnitzelmasse als feines, trockenes Mehl, welches hohen Nährwerth besitzt, da absolut kein Nährstoff verloren gegangen ist, wie beim bisher üblichen schädlichen Abpressen.

Rübenuntersuchung. Ueber ein neues Polarisationsinstrument berichtet Strohmer[3]). Das wesentlich Neue an diesem Halbschattenapparate liegt in einer neuen optischen Construction des Polarisators, wodurch das Gesichtsfeld nicht aus zwei, sondern aus drei Theilfeldern besteht, bei welchen sich aufserhalb der sogenannten Nullpunktlage das mittlere in seiner Helligkeit von den beiden seitlichen, welche in dieser Beziehung gleich sind, unterscheidet. Der Apparat selbst ist von der Firma Franz Schmidt und Hänsch in Berlin construirt worden.

Zuckeruntersuchung. Zum qualitativen Nachweis geringer Zuckermengen (0,000025 g) wird im Allgemeinen α-Naphtol in alkoholischer Lösung als Reagens angewandt; mit diesem die auf Zucker zu untersuchende Flüssigkeit gemengt und durch Schwefelsäure zersetzt, bei 0,000025 g Zucker ist der Farbenton des Reactionsgemisches schwach rosaviolett, während das ohne Zucker erhaltene Gemisch ein hellgelb-grünes Aussehen hat. Neitzel[4]) hat nun in dem Campher ebenfalls ein Reagens gefunden, das einerseits auf Zucker deutlich reagirt und das andererseits durch Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bei Weitem nicht in dem Mafse beeinflufst wird, wie α-Naphtol; für die Industrie ist die Campherreaction von hinreichender Schärfe.

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 34, 5. — [2]) Ibid. 35, 165. — [3]) Ibid. 34, 42. — [4]) Deutsche Zucker-Industrie 1894, S. 441.

Von den verschiedenen Methoden, die zur quantitativen Zuckerbestimmung vorgeschlagen sind, haben sich drei Methoden, die ursprüngliche Titrirmethode nach Fehling, die verbesserte von Soxhlet und die gewichtsanalytische Methode nach Soxhlet-Allihn, eingebürgert. Am meisten wird die gewichtsanalytische Methode benutzt; hier und da, wo es sich um eine rasche und nicht streng genaue Bestimmung eines Zuckers handelt, die alte Fehling'sche. Die Methode von Soxhlet ist die einzige, welche Anspruch auf Genauigkeit machen kann, aber sie ist so zeitraubend, dafs sie selten benutzt wird, aufserdem kommen auch da Schwierigkeiten vor. Wenn in der Zuckerlösung Ammonverbindungen vorkommen, löst sich immer etwas Kupferoxydul, und man bekommt im Filtrate immer eine Kupferreaction. Diesen Umstand kann man aber zur bequemen quantitativen Zuckerbestimmung benutzen. Zdenek Peska[1]) ist nun durch Vorversuche von Pavy darauf gekommen, die Reduction von Fehling'scher Lösung bei Ammoniaküberschufs zur Ausarbeitung einer neuen Methode zu benutzen. Er hat auch ganz gut übereinstimmende Zahlen gefunden und wird seine sämmtlichen Versuche später veröffentlichen. Das Princip der Methode ist kurz folgendes: Die Kupferoxydammoniaklösung und Seignettesalzlösung mufs einen Ueberschufs von Ammoniak haben, der noch im Stande ist, das durch Einfliefsenlassen von Zuckerlösung entstandene ganze Kupferoxydul in Lösung zu halten, und mufs mit einer ca. 0,5 cm hohen Schicht flüssigen Paraffinöls bedeckt sein, damit keine Oxydation stattfinden kann; überdies mufs bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur (80 bis 85°) gearbeitet werden, damit kein Ammoniak entweicht und Luft eintreten könnte. Die Reaction ist beendet, wenn die blaue Farbe der Flüssigkeit in farblos umgeschlagen ist. Weil die entfärbte Flüssigkeit trotz der Oelschicht sich wieder langsam oxydirt, ist es nothwendig, die ganze Reaction von dem Zulassen der Zuckerlösung bis zum Entfärben in fünf Minuten auszuführen, was bei einiger Uebung leicht zu erreichen ist. Aus Tabellen, welche die Mengen Zuckers, die zur Reduction von 100 ccm Kupferoxydammoniaklösung bei verschiedenen Verdünnungen der Zuckerlösung nothwendig sind, angeben, kann man dann direct die Procente Zucker der betreffenden Lösung ablesen bezw. ausrechnen.

2. Stärke.

„Wir werden die besten Kartoffelsorten wohl öfter finden, aber niemals dauernd behalten", ist ein durchaus zutreffender Ausspruch F. Heine's. Deshalb darf aber weder die Arbeit des Züchters

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 34, 165.

noch die des Prüfers auf dem Gebiete der Kartoffelcultur jemals erlahmen. Das Versuchsjahr 1893, der Bericht ist von Westermeier[1]) veröffentlicht, zeichnete sich in der Zeit vom April bis September durch wenig Niederschläge aus und diese wurden zumeist durch so heifse Tage von einander getrennt, dafs die Pflanzen nicht im Stande waren, die zugeführte Feuchtigkeit auszunutzen. Begünstigt durch die Dürre entwickelte sich die Raupe der Saateule (Agrotis segetum). Am 1. October kam endlich der ersehnte Regen, konnte aber am Ernteertrag nicht viel mehr ändern. Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen angebauten Sorten, so ergiebt sich, dafs Richter's Nr. 139 (Imperator?) alle anderen sowohl an Ertragsfähigkeit als auch an Stärkeertrag übertraf; von den anderen Sorten hat „Prof. Märcker“ fünf Jahre hindurch gleichmäfsig den höchsten Stärkegewinn geliefert, dann folgte „Geheimrath Thiel“, Richter's 368 von 1885 u. a. m. — Von den Richter'schen Züchtungen erzielte auch Eckenbrecher[2]) mit „Imperator“ in den trockenen Jahren die höchsten Ernten. — Zu gleichen Resultaten mit „Imperator“ kommt durch Anbauversuche auch der Russe Sempotowsky[3]). Er empfiehlt aufserdem noch die Sorte „Deutscher Reichskanzler“ wegen ihres hohen Stärkegehaltes für die Stärke- und Spiritusfabrikation. Die beste Auswahl des Saatgutes geschicht im Herbst bei der Ernte, indem man die Knollen der fruchtbarsten Stauden aussucht. Am Schlusse seiner Abhandlung spricht sich Sempotowsky noch für die Beibehaltung der „Daberkartoffel“ aus, die sich vor vielen neuen Sorten besonders durch ihre Haltbarkeit im Winter auszeichnet. — Die vier Jahre (1891 bis 1894) hindurch fortgesetzten Versuche Crochetelle's[4]) zu Grignon sollten einerseits Aufschlufs geben über den Werth verschiedener Kartoffelsorten, und andererseits sollte durch dieselben der Einflufs, welchen die Stallmistdüngung, die Gründüngung und endlich die Theilung der Saatknollen auf die Ernte ausübt, studirt werden. Unter den verschiedenen Varietäten nimmt Richter's „Imperator“ die erste Stelle ein, welche sich gleich gut zu Futterzwecken wie zur Stärkemehlproduction eignet. Sie weist im Durchschnitt mehrerer Jahre die höchsten Erträge an Knollen, Trockensubstanz und Proteïn auf und nähert sich im Stärkeertrag der „Reichskanzler“. Ein erkennbarer Einflufs der Stallmistdüngung konnte in trockenen Jahren, in denen naturgemäfs die Nitrification unter ungünstigen Bedingungen stattfand, nicht beobachtet werden. Dagegen gelang es, durch Gründüngung ganz beträchtliche Mehrerträge zu erzielen, so dafs Crochetelle

---

[1]) Zeitschr. für Spiritusindustrie 1894, Ergänzungsheft. — [2]) Ibid. — [3]) Biedermann's Centralbl. 112 aus Deutsche landw. Presse 1894, Nr. 54. — [4]) Biedermann's Centralbl. 95, 407.

nicht ansteht, dem Landwirth zu rathen, eine Gründüngung mit Wicken oder Senf vorangehen zu lassen. Die von Aimé Girard beobachtete schädliche Wirkung des Pflanzens getheilter Knollen trat bei den Versuchen nicht hervor.

Gelegentlich einer Reise, die Saare[1]) nach einigen Stärkefabriken unternahm, machte er verschiedene Beobachtungen, die von allgemeinerem Interesse zu sein scheinen und deshalb an dieser Stelle erwähnt werden mögen. Es finden sich in Stärkefabriken nicht selten alte, früher in Zuckerfabriken in Thätigkeit gewesene Centrifugen mit beweglicher Spindel und Puffereinrichtung, weil sie relativ billig zu erhalten sind. Die Anschaffung solcher für Zwecke der Stärkefabrikation ist durchaus nicht zu empfehlen. Ihrer Construction wegen können sie mit Stärkemilch nur beschickt werden, wenn sie fast im vollen Laufe sind, daher kommt es, dafs während des Einlassens der Stärkemilch bereits eine Trennung von Schlamm und Stärke sich vollzieht und darüber neue Lagen von Stärke und Schlamm sich lagern, so dafs die reinigende, ganz besonders wichtige Thätigkeit einer guten Centrifuge fast verschwindet und nur die entwässernde zur Geltung kommt. Die aus solchen Centrifugen ausgestochene Stärke ist von Schlammstreifen durchzogen, statt vom Schlamm gereinigt zu sein. — Ein Uebelstand in Trockenstuben, wo an gewissen Stellen braunspitzige Stärke erzeugt wurde, lag an der schlechten Luftvertheilung; durch wirksame Ventilation konnte dem Uebelstande abgeholfen werden und es wurde ein Braunspitzigwerden der Stärke nicht mehr beobachtet. Aufserdem giebt Saare noch einige Rathschläge über die Bekämpfung des auftretenden Schaumes bei Schüttelsieben und über die Wahl von Schlammtafeln (-rinnen). Bei den letzteren unterscheidet man zwei Arten, die sogenannten holländischen, bei denen auf der Tafel eine Reihe paralleler spatenstichbreiter Rinnen aufgesetzt ist, welche auf jedes Meter Länge 1,5 mm Gefälle haben, aus einer gemeinsamen senkrecht zu ihrer Längsrichtung am Kopf der Tafel hinlaufenden Zuflufsrinne durch kleine Metalldüsen jede für sich gespeist werden und einen gemeinsamen Ablauf haben. Die andere Art besteht aus einer genau horizontalen Tafel, auf welcher eine einzige, etwa zwei Spatenstich breite Rinne in mehrfachem Hin- und Hergange aufgesetzt ist. Diese letztere Art findet man noch vielfach, sogar in ganz neu gebauten Fabriken, obwohl sie gegen die andere erhebliche Nachtheile aufweist; man sollte deshalb immer dem holländischen System den Vorzug geben.

Ueber die Quellung von Weizenstärke berichtet Rodewald[2]). Zu seinen Versuchen benutzte er eine Stärke vom spec. Gewicht 1,5072; das spec. Gewicht der gequollenen Stärke (trocken gedacht)

[1]) Zeitschr. für Spiritusindustrie 1895, Nr. 49. — [2]) Ibid. 1895, Nr. 2.

betrug 1,6122. Die Stärke nahm beim Quellen 32,62 Proc. Wasser auf. Die specifische Wärme der gequollenen Stärke betrug 0,3728. Die Quellungswärme wurde zu 23,4 Cal. berechnet. 1 g trockene Stärke vermag beim Quellen einen Druck von 2605 kg auf den Quadratcentimeter (oder 2523 Atmosphären) zu entwickeln. — Bezüglich ihrer Aufnahmefähigkeit für Jod unterscheidet sich Kartoffelstärke von der Weizen- und Reisstärke, die unter einander übereinstimmen. Nach Rouvier[1]) vermögen die letzteren im Minimum 8,9 Proc., im Maximum 19 Proc. Jod zu binden, während bei der Kartoffelstärke das Minimum 13,5 und das Maximum 18,6 Proc. beträgt.

3. Bierbrauerei.

Rohmaterialien (Gerste und Hopfen). Literatur. Ueber die amerikanische Brauindustrie auf der Ausstellung in Chicago hat Fr. Schwackhöfer einen sehr eingehenden, durch viele Tafeln erläuterten Bericht veröffentlicht (Wien 1894), auf dessen Inhalt weiter unten noch ausführlicher eingegangen wird.

Gerste. Die Betheiligung an der zweiten Berliner Gersten- und Hopfen-Ausstellung[2]) 1895 war zwar sowohl im Allgemeinen als auch bezüglich der zum Preisbewerb angemeldeten Gerstenmuster eine entschieden regere, als im vergangenen Jahre, doch hat die Anzahl der eingesandten Proben diejenigen von 1894 schliefslich nicht sehr erheblich übertroffen, indem mehrere Muster nicht eintrafen, so dafs nicht mehr als 180 gegen 163 Nummern im ersten Ausstellungsjahre zum Preisbewerb gelangten. Die Begutachtung, welcher das Punktsystem zu Grunde gelegt war, erstreckte sich auf folgende Eigenschaften der zu prüfenden Gersten: 1. Reinheit der Probe, 2. Korngröfse, 3. Gleichmäfsigkeit der Körner, 4. Feinheit der Hülse, 5. Milde der Gerste, 6. Farbe des Korns, 7. Verletzungen der Körner, 8. Geruch, 9. Auswuchs. Die Mehrzahl der ausgestellten Gersten war von recht befriedigender Qualität, denn es konnten von den vorhandenen 180 Mustern 2 „hochfein“, 8 „hochfein bis fein“, 30 „fein“, 49 „fein bis gut“ und 40 „gut“ genannt werden. Die am besten beurtheilten Braugersten stammten aus den Provinzen Sachsen und Schlesien, sowie aus Rheinhessen, und unter ihnen war unstreitig die schönste eine von Gebr. Dippe in Quedlinburg ausgestellte „Goldthorpe“, welche denn auch die Aufmerksamkeit und Bewunderung aller Besucher auf sich zog. Die sehr günstige Beurtheilung dieser Gerste als Braugerste erscheint übrigens deshalb besonders bemerkenswerth, weil sie zu den im Allgemeinen

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 697. — [2]) Bericht von Dr. v. Eckenbrecher in Wochensch. f. Brauerei, Jahrgang 1895, S. 1039.

bei dem Brauer weniger beliebten Imperialgersten gehört. Gleichfalls hervorragend schöne Gersten lieferten aufser Schlesien, Saalegegend und Hessen noch Unterfranken und Rheinpreufsen.

„Ueber den Einflufs von Erntezeit und Erntemethode auf die Qualität der Malzgerste“ berichtet die Malzgerste-Commission der Kgl. dänischen Landhaushaltungs-Gesellschaft[1]). Es wurde jährlich auf verschiedenen Höfen die Gerste in drei verschiedenen Reifestadien geerntet und die weitere Behandlungsweise nach (7) verschiedenen Methoden vorgenommen. Von besonderem Interesse war die Untersuchung der Qualität der Gerste. Die Untersuchungen erstreckten sich hauptsächlich auf die Mehligkeit und das Korngewicht. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt worden und lassen erkennen, dafs das Körnergewicht sich durch weiteren Aufschub der Ernte nicht mehr wesentlich erhöhen läfst, wenn die Gerste das Gelbreifestadium erreicht hat. Was den Einflufs des Reifestadiums auf den Mehlgehalt anbelangt, so wirkte die Ernte bei Gelbreife bei allen Versuchen ungünstiger, als bei Grün- und Vollreife. Ferner beantwortet der Bericht die Frage, ob die Gerste auf dem Felde glasig werden kann, wenn sie anhaltendem Regen ausgesetzt ist, mit Ja.

„Ueber den Gersten-Anbau und -Ertrag in den wichtigsten Ländern“ finden wir in dem 4. Hefte des Jahrganges 1894 der „Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reiches“ [2]) interessante Angaben. Im Verhältnifs zur Gesammtfläche ist der Gersten-Anbau am beträchtlichsten in Oesterreich und Ungarn, dann im Deutschen Reiche, am geringsten in den Vereinigten Staaten von Amerika, dann in Italien und in Rufsland. Die absolut gröfsten Mengen wurden aber in Rufsland geerntet (ca. 7 000 000 Tonnen); in weiterem Abstande folgen dann Deutschland (ca. 2 000 000 Tonnen) und die Vereinigten Staaten von Amerika. Von den im Deutschen Reiche verbrauchten Mengen wurden über 35 Proc., mehr als ein Drittel, aus dem Auslande bezogen.

Hopfen. Ueber Hopfendarren in Böhmen berichtet Mohl[3]) in einem Aufsatze, in dem er zunächst die Gesichtspunkte angiebt, nach denen er die Hopfendarranlagen beurtheilt. Er kann keines der vielen Systeme empfehlen, aufser den Hopfendarren von Andrlik und Hueber, die alle anderen Systeme verdrängen. Mohl hat jetzt noch einen Apparat construirt, mit dessen Hülfe es zu vermeiden sei, dafs man beim Umwenden des Hopfens in diesen treten mufs, womit der letzte Fehler obiger Einrichtung behoben sei. Mit der Andrlik und Hueber'schen Darre lasse sich die Trocknungsdauer auf $^1/_{12}$ der seither nöthigen Zeit verringern, was für

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 1232. — [2]) Ibid., S. 296. — [3]) Ibid., S. 4,

die Qualität des Hopfens fraglos vortheilhaft sei. Das patentirte Verfahren ist folgendes: Der Hopfen wird bei gelinder Hitze so lange gedarrt, bis die Schuppen trocken sind, hierauf wird das Darren mit künstlich angefeuchteter Luft fortgesetzt und schliefslich, nachdem man eventuell den so behandelten Hopfen in einem anderen Raume zwei bis drei Stunden bei Lufttemperatur liegen gelassen hat, in üblicher Weise zu Ende geführt. — Zur besseren Conservirung wird der Hopfen häufig noch geschwefelt. Schönfeld[1]) bezeichnet die Hopfenschwefelung als eine Hopfenverbesserung; durch angestellte Beobachtungen fand er, dafs bei manchen Dolden des aufbewahrten ungeschwefelten Hopfens eine Schimmelung beobachtet werden konnte, der geschwefelte Hopfen dagegen von jeder Pilzwucherung frei blieb und ziemlich reinen Geruch bewahrte. Bei gut erhaltenen ungeschwefelten Dolden, mit geschwefelten verglichen, konnten keine wesentlichen Unterscheidungsmerkmale gefunden werden, das änderte sich aber, als man die Destillate der beiden verschiedenen Sorten auf ihren Geruch prüfte; der geschwefelte Hopfen gab ein bedeutend feineres Aroma als der ungeschwefelte. Allerdings kommen immer und immer wieder Stimmen aus der Praxis, welche ausdrücklich auf das Verwerfliche des Schwefelns hinweisen, das vielfach zu Betrügereien (wie höherer Wassergehalt, Auffrischung schlechten Hopfens etc.) Anlafs giebt und die Brauerei schädigt.

Mälzerei. Die Frage, „ob das Spritzen der Haufen auf guter oder schlechter Tenne überhaupt schädlich sei", hat die Praxis [nach Mittheilungen von Decker[2]), Bernreuther[3]) u. A.] schon längst zu Gunsten des Spritzens gelöst, weil dadurch nur ein Vorgang wiederholt wird, der sich sonst in Folge der natürlichen Schweifsbildung auf gewöhnlichem Wege vollzieht. Das Spritzen hat den Zweck, die Keimung, die Arbeit im Korne, zu neuer Thätigkeit anzuregen, damit in Folge der dadurch hervorgerufenen Erwärmung im Haufen wieder Wasser verdunstet, welches in Schweifsform zum Theil am Boden und an der unteren und oberen Körnerschicht haften bleibt. Die Körner und Keime absorbiren wieder diesen Schweifs und dadurch wird von Neuem die Keimung angeregt und in Thätigkeit erhalten. Der geeignetste Zeitpunkt zum Spritzen ist nach Ansicht eines anderen Praktikers das Stadium vor und nach dem ersten Greifen; man lasse den Haufen zweimal tüchtig greifen, dann werde derselbe zum Schlufs frisches Gewächs besitzen, gute Auflösung haben und frei von Schimmel sein. — Die Verarbeitung eines schimmeligen

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 290. — [2]) Ibid., S. 124. — [3]) Ibid., S. 246.

Malzes wird auch üble Folgen zeigen, denn aus einem solchen Malz kann man niemals ein haltbares und rein schmeckendes Bier herstellen. Wo das Malz auf der Tenne schimmelt, sei es in Folge schlechter Beschaffenheit der Gerste, des Weichwassers oder mangelhafter Ventilation der Tenne, da müssen Maſsregeln dagegen ergriffen werden. Solche stehen uns in der Anwendung des Kalkes und der schwefligen Säure im Weichstock zur Verfügung. Vor der Anwendung der Salicylsäure zur Bekämpfung des Schimmels sei ausdrücklich gewarnt, denn in geringer Menge angewandt hindert sie die Schimmelbildung nicht, in gröſseren Mengen dagegen benachtheiligt sie die Keimung. Aus den chemischen Untersuchungen eines schimmelfreien und eines schimmeligen Malzes aus derselben Gerste, die Rausar[1]) anstellte, ergab sich Folgendes: Der Extractgehalt hat sich durch das Schimmeligwerden nicht wesentlich geändert, dagegen hat der Zuckergehalt bedeutend abgenommen; der Säuregehalt hat sich verdreifacht, auch der Wassergehalt hat zugenommen; eine vollständige Verzuckerung konnte nicht einmal nach $1^1/_2$ Stunden erzielt werden, zu welcher Zeit die Jodreaction noch ebenso war, wie im Anfang; die Würze lief langsam und war dunkler gefärbt, es hielt schwer, sie vom Filter herunter zu bringen.

Der frühere Besteuerungsmodus in England (es wurde die im Weichstock aufgequellte Gerste nach dem Volumen zur Steuer herangezogen) gestattete aus Vortheilsrücksichten nur eine ganz geringe Weichdauer, gewöhnlich bis zu 48 Stunden, und dieser Umstand hat wohl hauptsächlich dazu geführt, daſs die englischen Mälzereien[2]) auch heute fast ausnahmslos noch mit sehr kurz bemessener Vorweiche, 50 bis 60 Stunden, arbeiten, durch Nachweichegaben den Blattkeim vortreiben und bei sehr kalter Haufenführung vorzüglichste Auflösung erzielen. Das auf diese Weise erzielte Malz ist so vorzüglich, daſs auch schon vielfach die englische Methode über die Grenzen Groſsbritanniens hinaus in Aufnahme gekommen ist, wenigstens was die Frage des Nachweichegebens betrifft. Ueberall, wo man dieses Verfahren mit Einsicht und Interesse befolgt, sind gute Resultate erzielt worden. Die kalte Haufenführung empfiehlt auch Prior[3]). Die Methode dieser Mälzung beruht darauf, dem Malze auf der Tenne das in der Weiche aufgenommene Wasser zu erhalten und durch niedrige Temperatur im ersten Stadium des Wachsthums die Entwickelung des Blattkeimes zu fördern. — „Beiträge zur rationellen Arbeitsführung auf der Tenne" liefert Kukla[4]); sie beweisen, wie noth es thut, den Malzproceſs genau zu controliren, und wie

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 67. — [2]) Ibid. 1895, S. 144. — [3]) Ibid. 1895, S. 366. — [4]) Ibid. 1895, S. 770.

leicht es möglich ist, durch geeignete, auf Grund der Ergebnisse eingehender Untersuchungen im Laboratorium vorgenommene Abänderungen ein besseres Malz herzustellen.

Das nöthige Mittelglied zwischen Tenne und Darre ist die Schwelke [1]), sie gehört in jeden geordneten Mälzereibetrieb. Das Wachsthum des Malzes wird, wie bekannt, durch das Schwelken unterbrochen, aber die Wirkung der Diastase hört nicht auf, diese während des Keimprocesses gebildete und im Malzkeime angehäufte Diastase setzt ihre Arbeit fort und löst auf der Schwelke die letzten harten, noch nicht aufgelösten Partien auf. Ein bei niedriger Temperatur möglichst lange geschwelktes Malz hat unter allen Umständen eine bessere Auflösung als ein nicht geschwelktes, aufserdem hat das Schwelken auch noch eine Ersparnifs an Brennmaterial zur Folge. Gerade unter den heutigen Verhältnissen, wo die Geschmacksrichtung auf lichte Biere geht und der Brauer gezwungen ist, dieser Richtung Rechnung zu tragen, sollte das Malz erst nach voraufgegangener Schwelkung zur Darre gebracht werden, denn dadurch wird wesentlich die Erzeugung heller Malze und somit heller Biere erleichtert. — Ueber die Extraction des Darrmalzes hat Kusserow [2]) gearbeitet; zu den Untersuchungen hat ihn die bekannte Thatsache veranlafst, dafs ein Malz ganz verschiedene physikalische Beschaffenheit erhält, wenn sich der Wassergehalt desselben ändert. Zunächst prüfte er den Einflufs des Wassergehaltes, der ja wieder die Feinheit des Schrotes beeinflufst. Er fand, dafs die Würze um so schneller und blanker läuft, je mehr Wasser das Malz enthielt. Allerdings beobachtete er bei einer Steigerung des Wassergehaltes von 3,0 bis 12,3 Proc. einen Verlust an Extract von 2,2 Proc. Schliefslich verrieb er das Darrmalz in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem feinen Brei. Das eingeweichte und zerriebene Malz ergab über 2 Proc. Extract mehr, und trotzdem das angewandte Malz schon 8 Proc. Wasser enthielt, lief die Würze des geschrotenen Malzes doch nicht so blank und schnell, wie die aus zerriebenem Malz. Bei Anwendung von Feinschrot kommt er den beim Zerreiben des eingeweichten Malzes erhaltenen Zahlen nahe, jedoch tritt dafür ein um so schlechteres Filtriren ein, je trockener das angewandte Malz war. Die Versuche lassen es als zweckmäfsig erscheinen, die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Maischverfahrens praktisch zu studiren.

Maischen. „Ueber den Einflufs der Maischtemperatur und der Maischdauer auf die Ausbeute und die Zusammensetzung der Würze" berichtet L. van Dam [3]). Er behauptet, dafs die Aus-

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 1205. — [2]) Ibid. 1895, S. 1007. — [3]) Ibid. 1895, S. 741.

beute viel weniger abhängig sei von der Maischdauer als von der Maischtemperatur. Je nach der Temperatur, die man wähle, sei demnach die Ausbeute mehr oder weniger gut; sie sei um so höher, je mehr man in der Nähe von 56° R. maische[1]). — Wer sicher sein will, die Würze und den gelösten Extract thunlichst vollkommen aus den Trebern zu entfernen und in den Würzekessel zu bekommen, mufs die Treber mit dem Anschwänzwasser gründlich durchmaischen. Diese Arbeit verrichten die Aufhackemaschinen nur höchst mangelhaft. Bei einfachen Sudzeugen sollte man das Maischwerk kurze Zeit tüchtig gehen lassen, wie während des eigentlichen Maischprocesses. Dadurch wird erstens die Würze aus den Trebern gründlich ausgewaschen und zweitens werden die Treber im ganzen Bottich gleichmäfsiger bezüglich der Gradhaltigkeit der in ihnen steckenden Würze. Welche Würzemenge durch den Anschwänzprocefs noch aus den Trebern zu entfernen ist, wird klar, wenn man sich vor Augen hält, dafs in den Trebern nach dem Ablaufen der Vorderwürze noch halb so viel Hectoliter Würze stecken, als Centner Malz eingemaischt wurden; bei einer Schüttung von 20 Ctr. stecken also in den Trebern noch etwa 10 hl Würze von der Concentration der Vorderwürze. Ein möglichst vollkommenes Abziehen der Vorderwürze ist Hauptbedingung zur Erlangung einer befriedigenden Ausbeute.

Ueber Dampfkochung der Maische und Würze im Vergleich mit der directen Feuerung berichtet Jalowetz[2]). Er hat seine Versuche in Alt-Pilsenetz angestellt mit den gleichen Ergebnissen wie „die Versuchsanstalt“ in der Schöneberger Schlofsbrauerei, d. h. es konnte kein Unterschied zwischen Dampf- und Feuerbier festgestellt werden. — Ueber die Verwendbarkeit der Dampfpfannen sind die Meinungen noch getheilt, doch mufs man dabei berücksichtigen, wie Goslich[3]) mittheilt, dafs die von verschiedenen Seiten berichtete Unbrauchbarkeit der eisernen Pfannen nicht in dem Material, sondern in der Bauart seine Ursache hat. Jedenfalls kann man annehmen, dafs die eisernen Pfannen, sobald sie richtig construirt sind, im Dampfraume keinen merklichen Zerstörungen ausgesetzt sind.

Kukla[4]) veröffentlichte 1894 einen Artikel, in dem er eine Betriebsstörung besprach, von der eine Malzfabrik dadurch betroffen wurde, dafs sie die Gerste in eisenhaltigem Wasser weichte. Nach den geläufigen Begriffen nahm Kukla an, dafs das Malz nicht nur deshalb fehlerhaft sei, weil es ein sehr ungefälliges Aussehen hatte, sondern hauptsächlich deshalb, weil das in ihm enthaltene Eisen, welches beim Brauen durch die Wirkung der

---

[1]) Windisch, Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 192. — [2]) Ibid. 1895, S. 169. — [3]) Ibid. 1895, S. 483. — [4]) Ibid. 1895, S. 1061.

Milchsäure in Lösung übergeht, beim Hopfenkochen durch Einwirkung des Tannins eine Zufärbung bewirken könnte, obschon bekanntlich gerbsaures Eisen in Wasser nicht löslich ist. Thatsächlich stieg beim versuchsweisen Kochen mit einer entsprechenden Menge Hopfen die ursprüngliche Färbung der Würze beträchtlich; aus 100 g Malz lösten sich in schwacher Salzsäure 23,17 mg Eisenoxyd. Dafs gewisse Sorten Hopfen färben, ist bekannt, aber nicht eingehend nachgewiesen; eine derartige bedeutende Zufärbung durch den Hopfen liefs sich nach den bisherigen Anschauungen nicht voraussetzen; Kukla war daher überzeugt, dafs diese Färbung thatsächlich von dem Eisen stamme. Um nun in dieser Angelegenheit vollständig Klarheit zu schaffen, stellte er mit einem und demselben Malze mehrere Versuche an. Es wurden mit zwei verschiedenen Hopfensorten, mit und ohne künstlichen Eisensalzzusatz, Probesude gekocht; das Ergebnifs der Versuche war überraschend. Die Färbung der Würze durch blofses Hopfenkochen war stärker als durch Zugabe von Eisenoxyd, die Färbung bei Anwesenheit von Eisenoxyd war im Gegentheil eine um so schwächere, je mehr Eisen vorhanden war, und zwar bei beiden Hopfensorten (Saazer und bayerischer). Interessant war ferner, dafs die abgekochte Würze bei kleineren Mengen getrübt war, sich bei gröfseren Mengen dagegen klärte, beim Saazer Hopfen sogar feurig wurde. Nicht minder interessant war die Untersuchung der abgekochten Hopfendolden. Je gröfsere Mengen Eisen zu dem Versuche verwendet worden waren, desto mehr waren die Dolden durch gerbsaures Eisen geschwärzt, welches an ihnen und in ihnen haften blieb. Kukla ist nun der Ansicht, dafs man bei Beurtheilung unansehnlicher Malze, ja selbst solcher, die durch Eisenoxyd, welches beim Weichen sich an den Körnern festgesetzt hat, geschwärzt sind, nur auf ihre wirkliche, durch eine Analyse erwiesene Qualität sehen und nicht das unschöne Aeufsere als mafsgebend betrachten soll, wegen dessen nicht selten eine sonst gute Waare um billigen Preis in die Brennerei wandert. Mit den Kukla'schen Ergebnissen decken sich Windisch's Beobachtungen in einer Brauerei, die mit stark eisenhaltigem Wasser sowohl in der Mälzerei als in der Brauerei arbeiten mufste. — Ueber die Vortheile resp. Nachtheile geschlossener Läuterbatterien äufsern sich zwei russische Braumeister, Roskot[1]) und Klinsmann[2]). Der Abläuterungsprocefs ist noch ein wunder Punkt in der Brauerei, und jeder gute Vorschlag zur Verbesserung der Abläuterungsverhältnisse mufs deshalb dankbar begrüfst werden.

Bierkühlung und Lüftung (gehopfte Würze). Bekanntlich wird in einer Reihe Münchener Grofsbetriebe das Bier auf dem

[1]) Wochenschr. f. Brauerei, S. 367. — [2]) Ibid., S. 551.

Bottich nicht wie gewöhnlich durch Einsetzen von Schwimmern auf 2° R. heruntergekühlt, sondern zunächst nur auf 6 oder 5° R., zwischen dem Gährbottich und Lagerfafs hat man jedoch einen Röhrenkühler eingeschaltet, durch den das Bier innerhalb sehr kurzer Zeit auf die Temperatur des Lagerkellers gebracht wird. Will[1]) hat nun die Vortheile und die Nachtheile dieses Verfahrens näher beleuchtet. Als Vortheile desselben führt er auf: Die Dauer der Hauptgährung wird abgekürzt, das Bier bleibt kohlensäurereicher und haltbarer; es wird einer Erwärmung des Lagerkellers vorgebeugt und damit an Kühlung gespart. Als Nachtheile sind folgende Punkte zu bezeichnen: durch das Abkühlen wird ein ungünstiger Einflufs auf die Hefe und damit auf die Haltbarkeit ausgeübt; unter Umständen kann durch das plötzliche Abkühlen des Bieres eine Eiweifstrübung hervorgerufen werden, wodurch die Klärung des Bieres ganz wesentlich beeinträchtigt wird; die zwischen dem Gährbottich und dem Lagerfasse einzuschaltenden Sammelbottiche und Kühlapparate bergen eine Infectionsgefahr in sich.

Einen Setz- und Klärbottich für Bierwürze zum Ersatz des Kühlschiffes hat sich Schröder[2]) patentiren lassen (D. R.-P. 78781). An dem mit einer Kühlschlange versehenen Bottich ist ein nach innen gewölbter Boden angebracht, in dessen Mitte ein mit zwei Sieben ausgerüsteter Filtrirapparat befestigt ist. Der Biertrub sammelt sich beim Abkühlen der Bierwürze an der tiefsten Stelle des Bottichs und wird durch einen Stutzen abgelassen, während die Würze durch das Filter noch vollständiger geklärt wird.

Gährung und Gährungsführung. Ueber die Temperaturen während der Hauptgährung, ihre Zweckmäfsigkeit, ihren Einflufs auf die Qualität des Bieres und den Charakter der Hefe ist in der letzten Zeit vielfach discutirt worden. Windisch[3]) schreibt: Im Allgemeinen dürfte jetzt die Ansicht vorherrschen, dafs es gerathen erscheint, die niederen Gährtemperaturen, wie sie bislang üblich waren, zu verlassen und die Gährungen bei höherer Temperatur zu führen. Wahl[4]) (Amerikaner) schliefst aus verschiedenen Beobachtungen, dafs durch die Anwendung einer höheren Anstelltemperatur eine Reihe von Vortheilen zu erzielen sei, ohne dafs ein einziger Nachtheil zu nennen wäre. Auch in Deutschland sind schon verschiedene Brauereien zu dieser Arbeitsweise übergegangen [Adami[2]), Chodonnsky[5]) u. a. m. berichten darüber] und erzielen ausgezeichnete Biere. Wild[6]) bestätigt in einem Schreiben die Vorzüg-

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 1159. — [2]) Ibid. 1895, S. 484. — [3]) Ibid. 1895, S. 982. — [4]) Ibid. 1895, S. 1008. — [5]) Ibid. 1895, S. 911. — [6]) Ibid. 1895, S. 653.

lichkeit der höheren Anstelltemperatur und schliefst sich den Ausführungen Delbrück's in dieser Frage an.

Hefe und Theoretisches. In seiner Abhandlung über den Einflufs sehr kalt und sehr warm geführter Hauptgährung auf die Eigenschaften der Folgehefe giebt H. Fischer [1]) auch die Behandlung der Anstellhefe an. Das Auf- bezw. Abschlämmen des Zeuges mit kaltem Wasser soll möglichst oft und rasch durchgeführt werden. In $1^1/_2$ bis 2 Stunden wird das Wasser acht- bis zehnmal gewechselt; überhaupt so oft, bis der ganz reine Zeug durch die vollkommen wasserhelle und farblose Wasserschicht durchblickt. Der Ansicht mancher Brauer, dafs die Hefe durch diese kräftige Waschung geschwächt werde, mufs Fischer nach mehrjähriger Erfahrung widersprechen. Es trete eher das Gegentheil ein; die Hefe vergähre nach dieser Behandlung kräftiger. In Brauereien, die nach diesem Verfahren arbeiten, habe der Hefewechsel ganz aufgehört.

Zu der viel umstrittenen Frage: „Was ist die Lintner'sche Isomaltose?" liefern die englischen Forscher Arthur R. Ling und J. L. Baker [2]) einen Beitrag in einem Vortrage. Die Verfasser haben zahlreiche Versuche angestellt, um über die Existenz der Isomaltose, welche in den durch Hydrolyse enthaltenen Spaltungsproducten der Stärke enthalten sein soll, und über andere Fragen Aufschlufs zu gewinnen. Bei der Einwirkung der nach Lintner's Methode aus Malz bereiteten Diastase auf Stärke haben sie eine hygroskopische Substanz isoliren können, welche dieselben Eigenschaften besitzt, die Lintner für die Isomaltose angiebt. Mit Bierhefe liefs sie sich nur schwer vergähren; der nicht vergohrene Rückstand war in seinen Eigenschaften unverändert geblieben. Es wurden zwei Osazone gewonnen, die nur in ihren Schmelzpunkten verschieden sind. Die Forscher nehmen an, dafs die Substanz möglicher Weise das einfache Dextrin vorstellt und werden später über den weiteren Fortgang ihrer Arbeiten berichten. — Während Prior [3]) in älteren Arbeiten die Isomaltose der Bierwürze nur als theilweise vergährbar anspricht, sowohl durch Hefen vom Frohberg- wie vom Saaz-Typus, constatirt er in seiner neuesten Arbeit die vollständige Vergährbarkeit durch Hefe Frohberg. Bau [4]) hat diese Thatsache schon früher feststellen können; ebenso, dafs durch Hefe Saaz aus gewöhnlicher Isomaltose nur ein Theil vergohren wird, ein anderer aber unvergohren zurückbleibt. — Die Isomaltose im Bier ist zuerst von Lintner [5]) aufgefunden worden und bald nachher beschrieb er die Entstehung desselben Zuckers

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 271. — [2]) Ibid. 1895, S. 144. — [3]) Ibid. 1895, S. 432. — [4]) Ibid. 1895, S. 433. — [5]) Ibid. 1895, S. 1259.

bei der Hydrolyse der Stärke. Seitdem ist eine weitläufige Literatur über die Isomaltose entstanden. Augenblicklich steht die Sache so, dafs der Lintner'schen Behauptung von der Anwesenheit der Isomaltose in Stärkeverzuckerungsgemischen namhafte Forscher [Ost[1]) u. A.] die Behauptung entgegenstellen, die Isomaltose existire in den Verzuckerungsproducten nicht. Auf Grund ihrer Untersuchungen bestreiten die englischen Forscher Brown und Morris[2]) auch das Vorhandensein der Isomaltose in der Bierwürze. Vorläufig hat Lintner keine Ursache, an der Existenz der Isomaltose zu zweifeln oder seine Ansichten über die Natur der Stärkeumwandlungsproducte zu ändern. Die Lintner'sche Isomaltose braucht nun aber durchaus nicht identisch mit der Fischer'schen[3]) Isomaltose zu sein, was sich ja schon aus der ganz verschiedenen Entstehungsweise der Körper annehmen liefse. Fischer's Isomaltose unterscheidet sich von Maltose ganz scharf durch ihr Verhalten gegen Hefe. Sie wird weder von der frischen Hefe vergohren, noch von den Enzymen der Hefe gespalten, wie durch Versuche dargethan ist.

Amerikanische Brauindustrie.

Auf der Columbian-Weltausstellung in Chicago war die Malzfabrikation und Biererzeugung durchaus nicht so vertreten, wie es der Bedeutung dieser Industriezweige entspricht. Schwackhöfer beschränkte sich deshalb in seinem oben angeführten Berichte nicht nur auf die Ausstellung, sondern mufste sich selbst in der Praxis das erforderliche Material sammeln, um über die amerikanische Brauindustrie berichten zu können.

Die amerikanische Gerste ist durchweg von geringer Qualität. Lange, schmale Körner, stark verunreinigt. Von den Producenten wird sie in ungeputztem Zustande geliefert und auch in der Mälzerei selbst legt man keinen besonderen Werth auf eine sorgfältige Reinigung und Sortirung. Die mangelhafte Putzung des Malzes bedingt die häufig vorkommenden Explosionen und Brände in den amerikanischen Brauereien. Kommt ein hartes Steinchen zwischen die Walzen, so giebt es Funken und der äufserst leicht entzündliche Malzstaub geräth explosionsartig in Brand. Diese Brände zu localisiren, ist die Aufgabe eigenthümlicher Verschlüsse, welche den Mahlgang von der Fortleitung des Malzschrotes bis zu einem gewissen Grade absperren. An allen amerikanischen Schrotmühlen sind ferner im Zulauftrichter magnetische Separatoren angebracht, um etwa vorhandene Eisentheile, wie Nägel, Drahtstücke u. s. w.,

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, S. 1113. — [2]) Ibid. 1895, S. 1236. — [3]) Ibid. 1895, S. 1259.

aus dem ungebrochenen Malze zu entfernen. An mehreren Schrotmühlen findet man auch den Staubsammler von Behrn. Das geschrotene Malz fällt in einen Sammelkasten, welcher mit einer automatisch registrirenden Wage in Verbindung steht und so grofs ist, dafs er das ganze für eine Maischung erforderliche Malzquantum fafst. Zur Sudhauseinrichtung gehört ferner der Behälter für Rohfrucht (Mais) und ein Rohfruchtkocher. Die Rohfrucht wird theils in offenen Gefäfsen (ohne Ueberdruck), theils in geschlossenen (mit Hochdruck) gekocht. Die zweite Kochungsweise gewährt nach den Untersuchungen von Schwarz keine wesentlichen Vortheile, die Ausbeute ist nur um etwa 1 Proc. höher. Der Maisch- und Läuterapparat sind meist in einem Bottich vereint. Um den schwer durchlässigen Oberteig nicht zum Absitzen gelangen zu lassen, mufs das Rührwerk so eingestellt werden, dafs die Rührarme in die Treberschicht eingreifen, wodurch das Abläutern wesentlich beschleunigt wird. Das Heben und Senken des Rührwerkes geschieht theils durch hydraulischen Druck, theils auf rein mechanischem Wege durch Schrauben. Der Braukessel (Würzekessel) ist für Dampfkochung eingerichtet und durchwegs aus Kupfer hergestellt.

Den Hopfenextractionsapparaten wird in den amerikanischen Brauereien grofse Beachtung geschenkt; die weiteste Verbreitung dürfte der Aromacondensator (Patent Seib in Chicago) haben. Die Handhabung dieses Apparates soll sehr einfach sein, doch hat das Condensat, wie Schwackhöfer bemerkt hat, keinen reinen Hopfengeruch. Vollkommener ist der Extractionsapparat von Theurer. Hier wird der Hopfen in ganzen Dolden mit heifser Würze extrahirt, der gewonnene Auszug gekühlt und der Anstellwürze im Gährbottich zugesetzt, während der im Extractor verbliebene Hopfen in den Braukessel gebracht und weiter ausgekocht wird. Der Apparat functionirt ausgezeichnet, bedarf aber einer sorgfältigen Reinhaltung, was nicht ganz leicht ist. Die Biere haben ein deutlich ausgeprägtes Hopfenaroma. Die Ersparnifs an Hopfen soll 20 bis 25 Proc. betragen. Eine andere Art der Hopfenausnutzung ist die, dafs man die Dolden zerreifst und dann mit der Würze kocht, oder das abgesiebte Hopfenmehl besonders extrahirt und dann den Extract der Würze zugiebt, während die Blätter in den Braukessel kommen. Der Hopfenseiher fafst den ganzen Sud. In jedem Seiher ist eine Anschwänzvorrichtung vorhanden, um die von dem zurückbleibenden Hopfen festgehaltene Würze auszulaugen. Das Brauverfahren wird in verschiedenen Varianten geübt. Im Folgenden sei ein Sud, welchem Schwackhöfer beigewohnt hat, beschrieben. Maischprocefs mit 34,85 Proc. Rohfrucht. Aufschliefsung ohne Ueberdruck. Die Rohfrucht (s. o.) wird unter Hinzunahme von Malzschrot und Malzauszug aus dem

Maischbottich im Rohfruchtkocher gemaischt und durch directe Dampfeinströmung oder mittelst eines durch Dampf geheizten Doppelbodens zum Kochen gebracht, d. h. aufgeschlossen. Diese Rohfruchtmaische wird dem eingemaischten (40 Min. bei 30° R.) Rest des Malzschrotes zugegeben, wodurch die Temperatur der Gesammtmaische auf 54 bis 55° R. steigt und während einer halben Stunde constant gehalten wird. Um die Abmaischtemperatur von 58° R. zu erreichen, wird heifses Wasser durch den Pfaff unter dem Läuterbottich zugelassen. Das Rührwerk wird jetzt abgestellt und nach 90 Min. abgeläutert. Die Vorderwürze zeigt 19,2° Balling. Angeschwänzt wird viermal mit 62 bis 65° R. heifsem Wasser. Sobald der Doppelboden des Braukessels mit Würze bedeckt ist, wird mit der Heizung begonnen und zum Kochen erhitzt. Der Hälfte der Würze wird $^1/_7$ des Hopfens gegeben, der Kessel gefüllt und zwei Stunden lang gekocht. Eine halbe Stunde vor dem Ausschlagen wird $^1/_3$ des Hopfens, 20 Min. später der Rest (ca. die Hälfte des Gesammthopfens) zugefügt. Der Hopfenzusatz beträgt 0,315 kg pro 1 hl Würze. Der zuletzt gegebene Hopfen ist vorher mit Condensationswasser durchfeuchtet, damit die Extraction leichter gelingt; zugleich mit dem letzten Hopfen wird isländisches Moos zugegeben, um die Ausscheidung der Eiweifsstoffe an die Oberfläche der Würze zu bewirken. In mehreren Brauereien pflegt man Fichtenpech in den Hopfenkessel zu geben, um einen Pechgeschmack in das Bier zu bringen, da die Lagerungsgebinde nicht ausgepicht, sondern nur lackirt sind. Bei dem Maischen mit Cerealine (ein Maisproduct) kann man dieses direct mit Malzschrot in dem Maischbottich (mit Umgehung des Rohfruchtkochers) zusammen verarbeiten. Der Maischprocefs ohne Rohfrucht kommt nur für gewisse Biersorten zur Anwendung. Der Malzschrot wird bei 40° R. dick eingemaischt, sodann die Temperatur auf 57° R. erhöht und 45 Min. constant gehalten, anschliefsend eine Stunde Ruhepause. Die Vorderwürze zeigt 19,2° Bllg.; es wird dreimal reichlich mit Wasser von 65° R. angeschwänzt, die letzte Würze zeigt weniger als 1° Bllg. Zum Kochen der Würze wurden zwei Stunden verwandt, der Hopfenzusatz betrug 425 g pro 1 hl. — Die abzukühlende Würze läuft in sogenannte Kühlschiffe, die jedoch nicht für den Zweck der Kühlung da sind, sondern nur als Sammelgefäfse dienen, um den Berieselungskühler gleichmäfsig mit Würze zu versorgen, die Würze läuft zu und sofort auch wieder ab; ein Absitzen des Kühlgelägers giebt es daher nicht, dieses wird erst später nach dem Anstellen der Würze bewirkt. Zum raschen Abkühlen einerseits, sowie zum kräftigen Durchlüften der Würze andererseits benutzt man nicht selten eigenartige Zerstäuber (Atomizer). Von den Würzekühlern hat Schwackhöfer nur ein einziges System,

nämlich den Baudelot-Kühler, gefunden. Derselbe besteht aus Röhren von kreisrundem Querschnitte mit sägeblattähnlichen Blechansätzen, um die herablaufende Würze möglichst gleichmäfsig über die ganze Breite des Apparates zu vertheilen. Diese Ansätze sind ein Hindernifs bei der Reinigung.

Die abgekühlte Würze wird nach dem Gähr- und Lagerraum, welche sämmtlich oberirdisch angelegt sind, geleitet. Im Anstellraume wird eine Temperatur von 4 bis 6°, im Gährraume $3^1/_3$ bis 4°, im Ruhekeller 1°, im Spankeller $1^1/_2$ bis 2° R. eingehalten. Viele Brauereien, namentlich die gröfseren, verwenden Reinhefe. Die Gährdauer beträgt durchschnittlich 10 bis 12 Tage. Aus den Gährbottichen kommt das Bier mit 3° R. noch ziemlich grün in grofse Ruheständer, wo es in der Regel zwei bis vier Wochen (in manchen Brauereien aber auch zwei bis vier Monate) lagert.

Im Anschlufs an das gewöhnliche Gährverfahren ist noch eine specielle Methode, die Vacuumgährung, hervorzuheben. Nachdem das Bier die Hauptgährung wie gewöhnlich in den Holzbottichen durchgemacht hat und von 13 auf etwa $5^1/_2$° Bllg. vergohren ist, wird es mit den Bottichkühlern auf $2^1/_2$° R. gebracht und sodann in die Gährcylinder abgezogen. Sobald der Schaum verschwunden ist, wird allmählich eine Depression von 45,7 bis 50,8 cm Quecksilbersäule hergestellt. Da die Kohlensäure, welche gährungsverzögernd wirkt, durch die Druckverminderung zum gröfsten Theile aus dem Biere entweicht, so verläuft die Nachgährung rasch. Das Bier bleibt sieben bis zehn Tage unter Vacuum. Während dieser Periode vergähren noch ungefähr 0,5 bis 0,8° Bllg. Das Vacuumbier ist stets etwas stärker vergohren als das normal abgelagerte, zwei bis drei Monate alte Bier von gleicher Grädigkeit. Es besitzt einen reinen Geschmack, welcher aber etwas verschieden von dem des gewöhnlichen Bieres ist.

Das Abziehen des Bieres geschieht in den amerikanischen Brauereien in gleicher Weise wie bei uns, nur mit dem Unterschiede, dafs dort alles Bier filtrirt wird. Die Transportfässer werden in Amerika fast ausschliefslich auf maschinellem Wege hergestellt und lassen in Bezug auf Exactheit und Sauberkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig. Die Fässer werden zumeist aus den Fafsfabriken bezogen, so dafs die Binder in der Brauerei nur die Reparaturen zu besorgen haben, wozu die Fafsfabrik das erforderliche Material liefert.

4. Spiritusfabrikation.

Die von der deutschen Kartoffelculturstation in früheren Jahren ausgeführten Anbauversuche hatten die Nützlichkeit einer Chili-

salpetergabe auch neben einer starken Stallmistdüngung so überzeugend dargethan, dafs eine weitere Prüfung der Wirkung dieses Düngemittels nicht nothwendig war. Der Vorsteher der Station, Dr. Eckenbrecher[1]), ordnete daher unter Benutzung dieser Erfahrungen die Versuche im letzten Jahre einheitlich in der Weise an, dafs er für die auf 20 verschiedenen, möglichst gleichartigen Versuchsfeldern anzubauenden 18 Varietäten eine gleich starke Stallmistdüngung im Herbst oder Winter und überdies eine solche von 40 kg wasserlöslicher Phosphorsäure und 32 kg Stickstoff pro Hectar in Form von Chilisalpeter vorschrieb. Der letztere mufste zur Hälfte unmittelbar vor der Bestellung, zur Hälfte nach dem Aufgange der Kartoffeln gegeben werden. Unter den erwähnten, erprobten Düngungs- und den obwaltenden, nicht ungünstigen Witterungs- und Vegetationsverhältnissen wurden im Allgemeinen recht befriedigende Ernten erzielt, so dafs die wieder als Standardsorte angebaute Daber'sche Kartoffel einen Durchschnittsertrag von 101 Centnern Knollen mit einem Stärkegehalt von 18,09 Proc. lieferte; dennoch übertrafen nach den vorliegenden Uebersichtstabellen die mittelspäten Richter'schen Züchtungen, namentlich „Professor Märcker“, „Juwel“ und Richter's „Imperator“, welche sich schon im vorigen Jahre ausgezeichnet hatten, nicht nur diese als gute Brennkartoffel bekannte Sorte, sondern auch noch die weitaus gröfste Anzahl der übrigen zum Anbau herangezogenen, neuen Varietäten, von denen ein grofser Theil sich ebenfalls jener überlegen gezeigt hatte, sowohl bezüglich der Knollen-, als auch der Stärkeproduction, und wurden in letzterer Beziehung nur von einer einzigen der Paulsen'schen Züchtungen, „Hannibal“, übertroffen. Alle anderen zur Concurrenz stehenden Paulsen'schen späten Sorten erwiesen sich zwar als sehr stärke-, aber nicht als ertragreich. Die mit den angeführten, vorzüglichen Sorten erzielten, durchschnittlichen Ernten belaufen sich für „Prof. Märcker“ auf 140 Ctr. Knollen mit 18,6 Proc. Stärke, für „Juwel“ auf 137 Ctr. Knollen mit 18,8 Proc. Stärke, für Richter's „Imperator“ auf 135 Ctr. Knollen mit 18,6 Proc. Stärke und für „Hannibal“ auf 120,4 Ctr. Knollen mit 21,8 Proc. Stärke.

Auf die zu Kloster Hadmersleben 1894 vorgenommene Prüfung von 120 Karstoffelsorten, über deren Ausfall Westermeier[2]) berichtet, mag hier aufmerksam gemacht werden.

Die Herstellung des Langmalzes mit seiner ungleich gröfseren diastatischen Kraft hat in der Praxis eine Reduction des zur Verzuckerung der Maischen und zur Bereitung der Hefen angewandten Malzgetreides von etwa 5 Proc. bis zu 2 Proc. des Kartoffel-

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1895, Ergänzungsheft S. 14. — [2]) Ibid. S. 78.

gewichtes neben einer vollständigeren und reineren Vergährung zur Folge gehabt und aufserdem die Einführung des im vorigjährigen Berichte bereits beschriebenen Hesse'schen Verfahrens zur Bekämpfung der Schaumgährung, welches auf dem Zusatz eines Theiles des Malzes zur abgekühlten und mit Hefe angestellten Maische beruht, ermöglicht.

Die Ursachen dieser vorzüglichen Eigenschaften des Langmalzes nun sieht Delbrück[1]) zum Theil in den Processen, die bei der Erzeugung eines langen Gewächses nach dem heutigen Verfahren vor sich gehen. Während man früher die Mälzung der stark geweichten Gerste fast ausnahmslos bei Temperaturen von 16 bis 18° R. im Verlaufe von 6 bis 7 Tagen in verhältnifsmäfsig hohen Haufen zu Ende führte, läfst man zur Zeit die Keimung des schwächer geweichten Malzgetreides bei 9°, höchstens 12° R. in dünnen, luftig geführten Haufen unter häufigem Befeuchten des Keimgutes, also unter Anwendung einer Nachweiche, innerhalb 16 bis 20 Tagen bis zu einem solchen Grade sich vollziehen, dafs die Blattkeime eine Länge von etwa 2 cm und ebenso die Wurzelkeime eine entsprechend starke Entwickelung aufweisen. Unter diesen Umständen wird der Embryo zur Bildung der gröfstmöglichsten Mengen von Enzymen, die zur Umwandlung von Eiweifs, Stärke und Salzen des Mehlkörpers in für die junge Keimpflanze verwerthbare Nährstoffformen dienen, gezwungen und so die Erzielung eines trockensubstanzreichen, nicht geilen, wässerigen Gewächses erreicht. Nur der Gehalt der Keime an Trockensubstanz und nicht deren Länge bietet einen sicheren Mafsstab für die Beurtheilung jener wichtigen, von dem Embryo geleisteten Arbeit. Delbrück hält sogar eine weitere Steigerung des Verzuckerungsvermögens so gewonnener Malze unter Verkümmerung des Gewächses durch entsprechende Mafsnahmen für möglich und durchführbar und spricht ferner die Ansicht aus, dafs in warm und hoch geführten Malzhaufen mit stark kohlensäurehaltiger Haufenluft immer gröfsere Mengen überwiegend anaërober Pilzvegetationen auftreten, welche später in den sauerstofffreien Maischen sich rapide zu vermehren vermögen, also der Hefe gefährlich werden können. Bei der niedrigen und kalten Haufenführung des Langmalzes dagegen kommen vorzugsweise unschädliche Aëroben in geringerer Anzahl zur Entwickelung, die in dem gährenden Medium ihre Wachsthums- und Vermehrungsbedingungen nicht finden, also mit Leichtigkeit von der Hefe unterdrückt werden und mithin schädliche Wirkungen in Form von Nebengährungen nicht ausüben können. Nur so ist es erklärlich, dafs ein solches gesundes Malz im Gegensatze zu dem nach dem alten Verfahren gewonnenen selbst bei der

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1895, Nr. 44, S. 347 und Nr. 45, S. 355.

heute fast allgemein üblichen Verwendung in den gekühlten Maischen eine stärkere Säuerung nicht im Gefolge hat und schliefslich wegen seiner durch hohe Maischtemperaturen nicht geschwächten und von vornherein ungleich stärkeren, verzuckernden Eigenschaften bessere und reinere Vergährungen und entsprechende Alkoholausbeuten liefern mufs. Möglich ist auch, dafs zu diesem Erfolge aufserdem die Erhaltung der von englischen Forschern im Grünmalz aufgefundenen Cytase, eines bereits bei 40° R. bei den gebräuchlichen Maischtemperaturen absterbenden Enzymes, welches Zellstoff zu lösen und vielleicht in gährfähige Körper umzuwandeln vermag, beiträgt.

Selbstverständlich wird aber die Gewinnung eines derartig gesunden Malzes auch bei Verwendung nicht inficirten Weichwassers und unter den bewährten Bedingungen der Langmalzbereitung nicht gelingen, wenn das Rohgetreide bereits vom Felde mit Hefefeinden besetzt auf die Tenne gelangt, und bei allen Mifserfolgen in mit Reinhefe arbeitenden Brennereibetrieben, die nicht durch fehlerhafte Führung des Malzes hervorgerufen sind, ist es rathsam, zunächst einen Wechsel mit dem Malzrohstoff vorzunehmen.

Der wissenschaftliche Beweis für die Richtigkeit des bezüglich der Entwickelung der Pilze Gesagten hat bisher aus dem Grunde noch nicht erbracht werden können, weil diese selbst nicht genügend untersucht sind. Delbrück stellt für das nächste Jahr eine solche eingehende Untersuchung in bestimmte Aussicht und fordert schliefslich zur Einsendung von Gerstenproben und aus ihnen dargestellten Malzen in solchen Fällen auf, in denen mangelhafte Betriebsergebnisse durch blofsen Rohstoffwechsel oder durch Veränderungen in der Malzführung beseitigt werden konnten.

In Berücksichtigung der oben erwähnten Eigenschaften der Cytase hat Hayduck[1]) einen abermaligen Vergleich der gesammten Wirksamkeit der Hafer- und Gerstenmalze vorgenommen. Da jedoch das früher von Lintner ausgearbeitete Verfahren der Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes diesen Thatsachen nicht genügend Rechnung trägt, so bediente er sich zu diesem Zwecke der physiologischen Methode, welche er derart anwandte, dafs er unter geeigneten Bedingungen mit Hülfe von beiden Malzsorten Maischen herstellte und diese dann mit der gleichen Reinhefe der Vergährung unterwarf.

In der That konnte er auf diesem Wege feststellen, dafs das Hafermalz, besonders das in der Kälte zur Anwendung gekommene, Wirkungen ausübt, die seine auf Grund der reinen Diastaseleistung ausgesprochene Verurtheilung als unberechtigt erscheinen lassen und zu einer erneuten Prüfung desselben in der Praxis nach dem Verfahren Hesse drängen.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1895, Ergänzungsheft S. 28.

Ueber die Erfolge des Takamineverfahrens[1]) im Brennereigrofsbetriebe sind bisher zuverlässig richtige Angaben nicht veröffentlicht, so dafs hier nur auf die in der Patentschrift[2]) gegebene Anweisung zur Ausübung des Processes aufmerksam gemacht werden kann. In derselben wird die Züchtung reifer Pilzsporen von Eurotium Oryzae, Aspergillus- und Mucor-Arten (Takamoyaschi), ebenso deren bereits im vorjährigen Berichte besprochene Ueberführung in das diastatische Ferment (Takakoji) und dessen weitere Entwickelung in verzuckerten Maischen bei 20 bis 35° zum alkoholischen Ferment (Takamoto) genau beschrieben. Mit Hülfe des letzteren können stark alkoholische Flüssigkeiten dadurch erzeugt werden, dafs den gährenden Maischen entsprechende Mengen von zuckerhaltigen Materialien oder von Stärke, eventuell unter Beigabe von Takakoji oder Takakojiextract, hinzugefügt werden.

Bei einer Prüfung dieser Schimmelpilze der japanischen Gährungsindustrie auf ihre verzuckernde Kraft hatte Juhler[3]) früher nachgewiesen, dafs dem Aspergillus Oryzae diese Fähigkeit in hervorragendem Grade eigen ist. Im Verlaufe weiterer Untersuchungen über die Entwickelung dieses Pilzes gelang nun diesem Forscher die wissenschaftliche Klarlegung der Bedingungen, unter denen die reifen Conidien desselben entweder neue Mycelien bilden oder sich in Hefen mit ganz ausgeprägten Eigenschaften der Saccharomycesarten umwandeln. Die Rückbildung des Schimmelpilzes aus den neu erzeugten Hefen konnte durch Mafsregeln irgend welcher Art bisher jedoch noch nicht erzwungen werden. In Folge dieser interessanten Entdeckungen glaubt Juhler sich zu der Annahme berechtigt, dafs viele auf reifenden Früchten vorkommende Schimmelpilzarten die gleichen Entwickelungsfähigkeiten haben, und hofft, dafs durch Reincultur derartiger Pilze auf sterilen Nährlösungen neue, in jeder Beziehung vollkommene Hefenrassen gewonnen werden können.

Angeregt durch diese Beobachtungen Juhler's wandte Jörgensen[4]) sich nun dem Studium der auf den Trauben auftretenden Schimmelpilze zu und vermochte unter geeigneten Bedingungen, deren ausführliche Beschreibung hier jedoch zu weit führen würde, die auf allen Traubensorten sich findenden, dematium-, bezw. chalaraartigen Formen in Saccharomyces ellipsoideus, die eigentliche Weinhefe, umzuwandeln und überdies eine ganze Reihe von Uebergangsformen genau zu beobachten.

---

[1]) Vergl. Jahrb. 4, 450. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1895, Nr. 28, S. 223 und D. R.-P. 79763 vom 22. October 1891. — [3]) Zeitschr. f. Spirirusind. 1895, Nr. 30, S. 241 und Centralbl. f. Bacteriol. u. Parasitenkunde [2] 1895, 1, 326, Nr. 9, 10. — [4]) Centralbl. f. Bacteriol. u. Parasitenk. [2] 1895, 1, Nr. 9, und Wochenschr. f. Brauerei 1895, Nr. 19, S. 436.

In der Praxis der Gährungsgewerbe hat nach Delbrück[1]) die Anwendung der Hansen'schen Hefenreinzucht überall grofse und dauernde Erfolge errungen. Das Verfahren in seiner ursprünglichen Form fordert die Aussaat von Reinhefe, rein in der Rasse und frei von Spaltpilzen, die Verwendung steriler Gährsubstrate und die Abhaltung aller von aufsen hinzutretenden Infectionen. Die Erfüllung dieser letzteren Bedingung setzt die Benutzung hermetisch geschlossener oder mit filtrirter Luft gespeister Maisch-, Kühl- und Gährapparate und Gährräume, also die Einhaltung praktisch fast undurchführbarer Mafsregeln voraus, und an diesen Schwierigkeiten hätte das ganze System unbedingt scheitern müssen, wenn es nicht gelungen wäre, unter Verzichtleistung auf consequente Durchführung dieser Gedanken und unter Beibehaltung der alten Arbeitsweise und der üblichen, offenen Gährgefäfse und Gährräume dasselbe durch die bewährten Methoden der Hefenbehandlung der Brauerei- oder der Brennereibetriebe zu stützen. Diese Methoden stellen ein natürliches System der Hefenreinzucht dar, welches in einem gewissen Gegensatz zur künstlichen Reinzucht steht. Das künstliche System schliefst ab mit der Verhütung der Infection; ist eine solche dennoch eingetreten, so verwirft es die Hefe und ersetzt sie durch Originalreinzucht. Das natürliche System dagegen gestattet die Reinerhaltung und auch die Reinigung bereits verunreinigter Reinhefe. Soweit es sich um die Fernhaltung und Vertreibung der Spaltpilze aus Brennereihefen handelt, ist das letztere in Gestalt der heutigen Kunsthefenbereitung von der Berliner Schule bereits vollständig ausgebaut und von dieser, wenn auch in entsprechend veränderter Form, auf die Brauerei mit Erfolg übertragen. Mit dem Gährverfahren beider Gewerbe ist aber auch eine Sonderung verschiedener, jedoch ähnlicher Heferassen verknüpft, die in der Brennerei durch Unterstützung der stärksten Hefe im Kampfe mit der schwächeren, in der Brauerei dagegen durch Mafsregeln, die der schwächeren Hefe das Uebergewicht geben, bewirkt wird; indessen gelingt es nur in Ausnahmefällen, auf diesem Wege zu Reinhefen zu gelangen. Wenn nun auch nach vorstehenden Erörterungen die natürliche Reinzucht keineswegs geeignet ist, die Einzellenzucht zu ersetzen, sondern nur als willkommene, nothwendige Ergänzung der letzteren aufgefafst werden mufs, so hält doch Delbrück die Zeit für gekommen, die nach beiden besonderen und auch nach beiden vereinigten Systemen im Betriebe gewonnenen Erfahrungen, wie auch die Ergebnisse der älteren und neueren bacteriologischen Forschungen im Interesse der Praxis zur Erzielung reiner Gährungen in mehr

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, Nr. 4, S. 65; Nr. 5, S. 89; Nr. 6, S. 121.

activer Weise zu verwerthen; er macht den Versuch, die Gesetze der natürlichen Reinzucht aus den Hefezuchtverfahren der Gährungsgewerbe abzuleiten, unternimmt es, die praktisch bewährten Mafsnahmen der Brenner, Brauer und Winzer daraufhin zu prüfen, ob und inwieweit sie in ein solches System eingereiht und naturwissenschaftlich begründet werden können, bespricht dann die Ursachen der Sonderung der Rassen, wie sie sich im Laufe der Zeiten in den Brennereien, den Brauereien und den Prefshefefabriken vollzogen hat, und behandelt endlich die natürliche Reinzucht im Brennereibetriebe, welche die einfachste Form derselben bildet.

Verfasser giebt zunächst einen Ueberblick über die gebräuchliche Brennereihefezucht, bei welcher in allen nicht mit Reinhefe arbeitenden Brennereien zu Anfang der Campagne als Anstellhefe gewöhnliche Prefshefe benutzt wird. Diese besteht aus einem Gemisch von obergährigen Heferassen, dem zuweilen auch wohl nach Bierhefe hinzugefügt worden ist. Unter den Verhältnissen der Praxis erreicht die so erzeugte Kunsthefe ihre volle Kraft erst, nachdem die anhaftenden Spaltpilze und beigemengten, untüchtigen Heferassen durch etwa sechsmalige Weiterzüchtung der abgenommenen Mutterhefe ausgesondert worden sind. Bei dieser Sonderung kommen folgende Factoren als Gesetze der natürlichen Reinzucht zur Geltung:

1. Die Hefe wächst nicht in Würzen, sondern in treberhaltigen Maischen unter Anregung durch indifferente, in fortwährender Bewegung befindliche Stoffe, bleibt also in der gährenden Flüssigkeit vertheilt.

2. In dem gährenden, sauren Hefengut wird bei dem Mangel jeglicher Lüftung der vorhandene Sauerstoff sofort von der wachsenden Hefe verbraucht und damit die Entwickelung von Kahm- und Essigpilzen ausgeschlossen.

3. Durch die Gegenwart der Milchsäure werden Brauereihefen und Fäulnifspilze in ihrem Wachsthum geschädigt.

4. Die hohen Gährtemperaturen fördern ganz bestimmte Heferassen.

5. In Folge des hohen Alkoholgehaltes der Mutterhefe werden alle gegen einen solchen empfindliche Hefen und Spaltpilze beseitigt.

In ähnlicher, aber noch ausführlicherer Weise prüft Verfasser dann die in der Prefshefenfabrikation und der Brauerei üblichen Mafsnahmen zur Erzielung von Hefen mit ausgesprochenen Eigenschaften und kommt auf Grund dieser Betrachtungen zu der Folgerung, dafs in den Betrieb eingeführte, von Reinzucht abstammende Hefe, gute Einrichtungen vorausgesetzt, sich nicht verschlechtern darf, sondern reiner und besser werden mufs. Die schnelle Erweiterung und Vervollständigung dieser von ihm auf-

gestellten Gesetze aber kann seiner Ansicht nach nur durch eine innigere Verbindung der Wissenschaft mit der Praxis herbeigeführt werden.

Bei einer experimentellen Prüfung der Bedingungen, unter denen die Sonderung untergähriger Brauereihefe aus Branntweinhefe Rasse II erfolgt, konnte Munsche[1]) den Nachweis erbringen, dafs bei hohem Alkoholgehalt und hohen Gährtemperaturen allein schon die untergährige Form bereits bei der vierten Führung der Rasse II erliegt; leichter noch konnte diese Beseitigung der Brauereihefe unter übrigens gleichen Verhältnissen, aber unter gleichzeitiger Anwendung gröfserer Milchsäuremengen erreicht werden.

Ebenso gelang Auerbach[2]) die schnelle Eliminirung grofser Mengen von Brennereikahmhefe aus Rasse II, wenn er als Versuchsbedingungen hohe Concentration der Gährflüssigkeit neben geringerem Säuregehalt (0,4 Proc. Milchsäure) wählte. In Gegenwart gröfserer Quantitäten von Milchsäure (1,8 Proc.) überwucherte dagegen die Kahmhefe die Rasse II bereits nach zweitägiger Gährung fast vollständig.

Sowohl durch die Arbeiten Munsche's, wie auch durch diejenigen Auerbach's hat also die besprochene Theorie Delbrück's eine experimentelle Bestätigung erfahren.

Das neue Effront'sche Verfahren der Hefeführung ohne Säuerung und ohne Malz unter Verwendung von Flufssäure[3]) hatte Clufs in einer Reihe bereits 1894 ausgeführter Laboratoriumsversuche einer sorgfältigen Prüfung unterzogen, deren Resultate in der Zeitschrift für Spiritusindustrie beschrieben und hieran die Erwartung geknüpft, dafs es mit Hülfe der neueren, rationellen Benutzung der Fluorverbindungen möglich sein werde, ein Hefengut dauernd ohne Säuerung zu führen, also den entschieden schwächsten Punkt bei der bis jetzt üblichen Methode der Hefebereitung, den Säuerungsprocefs, endgültig zu beseitigen.

Märcker hatte sich in der Versammlung des Vereins der Spiritusfabrikanten in gleichem Sinne ausgesprochen.

In der Brennerei von Buir sind nun neuerdings unter der persönlichen Leitung Effront's und in Gegenwart von Märcker und Clufs einschlägige Versuche ausgeführt, welche nach Clufs[4]) den unumstöfslichen Beweis geliefert haben, dafs das bisher nur im Kleinen erprobte Verfahren auch im Grofsbetriebe in durchaus tadelloser Weise arbeitet, dafs mithin die Frage der Hefenbereitung ohne Säuerung als definitiv gelöst gelten darf.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1895, Nr. 25, S. 198 und Nr. 26, S. 205. — [2]) Ibid. 1895, Nr. 50, S. 395. — [3]) Vergl. Jahrb. 3, 403 ff. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1895, Nr. 21, S. 166; Nr. 22, S. 174.

Die Grundlagen des Verfahrens bilden bekanntlich die Anwendung der Flufssäure als einzigen antiseptischen Mittels, sowohl für die Hefe, wie für die Hauptmaische, und die Benutzung einer Hefe, welche durch allmälige Cultur in steigenden Flufssäuregaben an dies Antisepticum gewöhnt worden ist.

Die Versuche waren in der Absicht unternommen, vergleichbare Resultate der neuen Arbeitsweise mit acclimatisirten Hefen und derjenigen mit Rasse II unter Beibehaltung des Säuerungsprocesses zu gewinnen, und dieselben kamen in folgender Form zur Durchführung:

Als Rohmaterial diente ungeschroteter Mais verschiedener Abkunft, welcher bei einem Maximaldruck von $3^1/_2$ bis 4 Atmosphären gedämpft und dann für das Milchsäureverfahren bei $51^1/_2$ bis 49° R., für das Flufssäureverfahren aber bei höchstens $47^1/_2$° R. mit reinem Gerstenmalz verzuckert worden war. Die Concentration der Maischen betrug im Vormaischbottich 23 bis 26° Ball. Der wesentlichste Unterschied in der Behandlung der Parallelversuchsbottiche lag in der Gährführung. Diejenigen mit Flufssäure wurden nach Abkühlung der Maischen und Zusatz der vorgeschriebenen Flufssäuremengen bei 18 bis 20° R. angestellt; bei 21 bis $21^1/_2$° R. begann die Kühlung, und während der ganzen Dauer der Gährung durfte die Temperatur 22 bis 23° R. nicht überschreiten. Die Bottiche mit Milchsäurehefe wurden bei $14^1/_2$ bis 15° R. angestellt; bei 19 bis 20° R. wurde die Kühlung eingeleitet und eine Steigerung der Temperatur auf höchstens 21° R. gestattet.

Die Herstellung der Milchsäurehefe Rasse II erfolgte in der bekannten Weise unter Beobachtung aller üblichen Vorsichtsmafsregeln.

Die Flufssäurehefen, zu denen Effront als Anstellhefen eine untergährige, acclimatisirte Bierhefe und eine in gleicher Weise vorbereitete Reinhefe Rasse II in fester Form geliefert hatte, wurden zunächt einige Tage in steigenden Quantitäten süfser Maische aufgezüchtet. Die eigentliche Hefenbereitung bewerkstelligte man dann einfach derart, dafs man 300 Liter dem Vormaischbottich entnommene, süfse Maische entsprechend mit Wasser verdünnte, rasch auf 21° R. abkühlte und mit zweckmäfsigen Mengen von Flufssäure und 80 Litern der erzielten Mutterhefe mischte. Die Temperatur durfte während der folgenden, 24stündigen Gährdauer auf 22 bis 23° R. steigen und wurde bis zur völligen Reife der Hefe auf dieser Höhe gehalten.

Die fertige Hefe zeigte eine Vergährung von 7,5 bis 4,0° Ball., je nach der ursprünglichen Concentration der Maische, die zwischen 21 bis 25° Balling schwankte. Um genügend niedrige, als zweckmäfsig erkannte Vergährungen mit Sicherheit zu erreichen, welche bei hohen Concentrationen nur durch Steigerung der Tem-

peratur zu erzwingen waren, wählte man schliefslich eine solche von 21° Ball. Der Säuregrad der Hefe betrug vor und nach der Gährung 0,55 bis 0,75 ccm Normalnatron; eine Säurebildung hatte demnach nicht stattgefunden. Das Aussehen der so gewonnenen Hefe war ein wesentlich dunkleres und dickflüssigeres, als das der Milchsäurehefe und glich demjenigen im letzten Stadium der Hauptgährung befindlicher, gewöhnlicher Maischen. Ihr Geruch war ein aufserordentlich reiner. Unter dem Mikroskop zeigte sie deutlich die eigenthümlich veränderten, gedrückten Formen des Flufssäuretypus mit ihrem beträchtlich geringeren Vermehrungsvermögen. Die Gährung verlief in den unter den beschriebenen Bedingungen hergestellten Maischen, sowohl mit der acclimatisirten Rasse II, als auch mit der Bierhefe, aufserordentlich ruhig und gleichmäfsig. Nicht nur der Hauptnachtheil des alten Flufssäureverfahrens, die Verzögerung der Angährung, war bei richtiger Anstelltemperatur, als welche man 19 bis 20° R. ermittelt hatte, vollständig verschwunden, sondern auch die Nachgährung verlief ungleich energischer und kräftiger, als bei der gewöhnlichen Gährungsführung. Die Maischen, sogar die mit Rasse II angestellten, besafsen wenig oder gar keine Neigung zur Schaumgährung. Die Alkoholerträge waren in jeder Beziehung befriedigende, denn der Alkoholgehalt der reifen, von 20 bis 22° Ball. fast immer auf 0,0, oft sogar bis auf —0,5° ohne Säurezunahme vergohrenen Maischen bezifferte sich im Durchschnitt auf 12 Volumprocent, die Ausbeute vom Maischraum auf 11,70 Proc.; sie übertrafen diejenigen des Milchsäureverfahrens allerdings nur um etwa 0,15 Volumprocent und 0,1 Proc. vom Maischraum, aber der Verfasser macht bei Besprechung dieser Ergebnisse darauf aufmerksam, dafs der eigentliche Zweck der Versuche, der Vergleich der Leistung der acclimatisirten Hefen mit der der reinen Milchsäurehefe Rasse II, auch abgesehen von den bei der Ermittelung der Alkoholausbeuten mit Hülfe des grofsen Destillations- und Mefsapparates, wie von den bei der Verwendung des Rohmaterials und des Malzes vorgekommenen Unregelmäfsigkeiten, schon aus dem Grunde nicht erreicht werden konnte, weil selbst die Milchsäureversuche unter der Wirkung der Flufssäure zur Durchführung kamen; so wurden alle Hefengefäfse und Bottiche für beide Versuchsreihen mit diesem Antisepticum gewaschen und für beide gemeinschaftliche Gährräume benutzt. Clufs will daher obige Resultate nur als mafsgebend für die Beurtheilung der Leistungsfähigkeit der Milchsäurehefe Rasse II in Flufssäureatmosphäre mit derjenigen der acclimatisirten Hefen anerkennen und führt den unter den gedachten Verhältnissen noch constatirten, allerdings nur geringen, aber unbestreitbaren Vortheil in der Ausbeute zu Gunsten der letzteren auf die grofsen Vorzüge des Effront-schen Verfahrens zurück. Die Abschaffung des Säuerungsprocesses

stellt nach seiner Ansicht, selbst unter der Voraussetzung, dafs die alte Arbeitsweise unter den günstigsten Bedingungen dieselben Erträge wie das Flufssäureverfahren liefern kann, aus folgenden Gründen einen grofsartigen Fortschritt dar:

1. Die unbedingt mit der Säuerung verbundenen Verluste an gährungsfähigem Material kommen in Wegfall, die ganze Art der Hefenbereitung wird ungemein vereinfacht und ein wirkliches Arbeiten mit Reinhefe erst bei Benutzung von Flufssäure ermöglicht.

2. Der Betrieb wird von den Aufsentemperaturen unabhängiger, weil die früher erforderlichen, niedrigen, am schwierigsten zu erreichenden Anstelltemperaturen sich nicht mehr als nothwendig erweisen.

3. Die Maischen gebrauchen wegen der stark eingeschränkten Neigung zur Schaumgährung ungleich weniger Steigraum.

4. Eine weitere Säuerung der Schlempe findet nicht statt, und in entsprechendem Mafse mufs sich die Abnutzung der zur Schlempetrocknung verwendeten Apparate verringern.

5. Die in den Betrieb eingeführte Reinhefe erhält sich ungleich länger als solche, so dafs das mit der seitherigen Arbeitsweise verknüpfte Neueinführen wegfällt.

Nach Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist das Verfahren von Seiten Wittelshöfer's[1]) und Scheibner's[2]) wiederholten Besprechungen unterzogen.

Ersterer kann aus den von Clufs gegebenen Zahlen eine praktische Ueberlegenheit der neuen Arbeitsweise über die ältere in ihrer heutigen, vervollkommneten Gestalt wenigstens für deutsche Verhältnisse nicht ableiten, sondern will sich höchstens entschliefsen, beide Verfahren als gleichwerthig anzusehen; er hält diese Ansicht auch noch aufrecht, nachdem er den neuen, bereits mehrere Monate hindurch fortgesetzten Betrieb in Buir genau kennen gelernt hat, glaubt aber doch, dafs Brennereien in südlichen Gegenden aus demselben Vortheil ziehen können; übrigens nennt er die Hefenführung nach Effront aufserordentlich einfach und die Ausarbeitung des Verfahrens selbst eine That von grofser wissenschaftlicher Bedeutung.

Auch Scheibner hält dessen Einführung in deutsche Brennereien für ebenso überflüssig und unrentabel, wie die der Reinhefe, weil eine reine Anstellhefe aus jeder gut geleiteten Prefshefenfabrik seiner Ueberzeugung nach unter richtiger Benutzung der Gesetze der natürlichen Reinzucht bei Herstellung der Milchsäure und bei der Kunsthefebereitung genau so günstige Ergebnisse liefern kann, als Flufssäurehefe und Rasse II.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1895, Nr. 23, S. 181 und Nr. 25, S. 199. — [2]) Ibid. 1895, Nr. 25, S. 199.

Behrend[1]) dagegen berichtet zwar in der Versammlung des Vereins der Spiritusfabrikanten über von ihm und seinem Mitarbeiter Lafar ausgeführte, sehr erfolgreiche Versuche, die Sicherung der reinen Säuerung der ersten Hefenmaischen durch Reinculturen des Milchsäureferments zu bewirken, ist aber dennoch geneigt, die Verwendung der Flufssäure in der Brennerei, wenn sie sich im Betriebe bewährt, als einen enormen Fortschritt anzusehen.

Märcker[2]) verspricht sich allerdings von der Einführung der Flufssäure in ältere, ausgezeichnet geleitete Brennereien keine grofsartige Steigerung der Alkoholerträge, wohl aber eine ungemeine Erleichterung und Vereinfachung aller auf Hefenbereitung bezüglichen Mafsregeln und eine sichere Beseitigung der Schaumgährung.

Inzwischen hat nach zuverlässigen Berichten aus Buir das Verfahren unausgesetzt in jeder Beziehung tadellos gearbeitet, und dieser Umstand giebt Clufs[3]) Veranlassung, nochmals auf dessen Wichtigkeit für die deutsche Spiritusindustrie im Kampfe mit der Concurrenz des Auslandes eindringlich hinzuweisen.

Auch Bücheler[4]), ein genauer Kenner des in Bayern bereits eingebürgerten, älteren Effront'schen Verfahrens, der nicht nur in einer französischen, sondern auch in einer bayerischen Brennerei sich mit der Bereitung, Führung und Wirksamkeit der Flufssäurehefe vertraut machen konnte, führt Beobachtungen an, nach denen dieselbe ausnahmslos selbst bei mangelhaftem Material, als schimmeligem Malze etc., so vorzügliche Resultate liefert, wie sie die Milchsäurehefe nur in Ausnahmefällen in wenigen vorzüglich arbeitenden Brennereien zu geben vermag; er hält aus diesem Grunde auch deren baldige Einführung in Bayern für wahrscheinlich.

Ein neues Verfahren, welches ebenfalls die Beseitigung der Milchsäuregährung bei der Hefenbereitung und nebenbei die Reinerhaltung einmal in den Betrieb eingeführter Reinhefe oder auch die Erzeugung von Hefen mit einheitlichen Zellformen aus Hefengemengen bezweckt, ist von Moller[5]) ausgearbeitet und mag an dieser Stelle Erwähnung finden.

Patentinhaber hatte die Erfahrung gemacht, dafs Culturen verschiedener Mikroorganismen eine sehr ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen den elektrischen Strom besitzen, und dafs beispielsweise in Gemischen von Saccharomycesarten mit Buttersäure- und Milchsäurebacillen die beiden letzteren durch die Einwirkung eines Stromes von 2, bezw. 3 Ampères Stärke völlig vernichtet werden können, während bei dieser Behandlung nicht nur keine Schädigung der Hefe, sondern im Gegentheil eine ungemeine Begünstigung

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1895, Ergänzungsheft S. 29. — [2]) Ibid. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1895, Nr. 26, S. 206. — [4]) Ibid. 1895, N. 28, S. 221. — [5]) Ibid. 1895, Nr. 23, S. 185; D. R.-P. 81228, 1894.

des Wachsthums ganz bestimmter Zellformen eintritt. Bei weiteren Versuchen ermittelte er nun die den verschiedenen Hefenrassen am meisten zusagenden Stromstärken und bringt in Berücksichtigung der erhaltenen Resultate sein Verfahren in folgender Weise zur Ausführung:

Die verzuckerte, dem Vormaischbottich entnommene, süfse Maische wird sofort auf 15 bis 18° C. abgekühlt und während der ganzen Dauer der Kühlung dem Einflufs eines Stromes von 5 Amp. unter Benutzung von Zinkblech- oder Aluminiumelektroden ausgesetzt. Die Anode mufs bei diesem Processe auf dem Boden des Hefenbottichs, die Kathode aber auf der Oberfläche der Maische liegen. Inzwischen wird die früher abgenommene und aufbewahrte Mutterhefe durch directe Einschaltung des Aufbewahrungsgefäfses in den positiven Stromkreis ebenfalls mit einem Strom von gleicher Stärke behandelt, um die in die Hefe gelangten Spaltpilze zu tödten, und sodann mit der entsprechend vorbereiteten Maische angestellt. Die Elektrolyse wird auch während der folgenden, äufserst energischen Gährung und Hefenvermehrung nicht unterbrochen und so eine grofse Menge reiner, kräftiger Hefe mit den gewünschten Zellformen erzielt, welche in der gekühlten, süfsen Maische eine aufsergewöhnlich reine Gährung veranlassen soll.

Die Vortheile einer derartigen Hefenbereitung bestehen nach Moller in der Abkürzung des ganzen Verfahrens, in der Vermeidung von Verlusten an gährungsfähigem Material, in der Beseitigung der Schaumgährung, in der Begünstigung der Hefenvermehrung durch den an der Anode sich entwickelnden Sauerstoff und endlich in der Erzeugung von Hefen mit den erwähnten Eigenschaften, deren Verwendung einen fuselfreien Spiritus im Gefolge hat.

Durch Untersuchungen Delbrück's, Fischer's und auch englischer Forscher über das Verhalten verschiedener Heferassen gegen die Zuckerarten ist die Existenz von Hefen mit verzuckernden Eigenschaften ganz bestimmt nachgewiesen. Eine solche Fähigkeit ist in geringerem Grade schon der zum Typus Frohberg gehörigen Rasse II eigenthümlich, denn sie vermag aufser der Maltose auch noch die Isomaltose, eine mit anderen Rassen der Gährung nicht anheimfallende Zuckerart, zu vergähren. Dem rastlosen Streben Delbrück's ist nun die Auffindung einer Hefe zu verdanken, welche, bei Studien über Conservirung von Negenbier aus diesem zuerst durch Lindner isolirt und als Saccharomyces Pombe beschrieben, nicht nur Isomaltose, sondern auch Dextrine zerlegen kann. Die auf seine Anregung von Rothenbach [1]) ausgeführte

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1895, Ergänzungsheft S. 26.

Prüfung dieser Spalthefe ergab in 14procentigen, diastasefreien Würzen einen um etwa 2° Ball. höheren Vergährungsgrad als Rasse II, welcher Umstand ohne Frage auf die Vergährung von Dextrinen zurückzuführen ist. Auch in ungleich concentrirteren, diastasefreien Würzen von 24° Ball. und ebenso in diastasehaltigen Maischen von 28,6° Ball. trat ihre Ueberlegenheit über jene Rasse in annähernd gleicher Höhe hervor. Im späteren Stadium der Gährung hergestellte Gemenge beider Hefen vermochten sogar Maischen von 33,6 und 27,7° Ball. auf 7,3°, resp. auf 1,4° Ball. zu vergähren und einen entsprechend hohen Alkoholgehalt zu erzeugen. Gegen Spaltpilzinfectionen erwies sich die Pombehefe aufserordentlich widerstandsfähig, weil sie selbst gröfsere Säuremengen bildet. In Folge dieser Eigenschaft ist sie denn auch im Stande, in stark sauren Maischen, in denen Rasse II eine Gährung kaum noch herbeiführt, befriedigend zu arbeiten.

Diese ermuthigenden Resultate bewogen Delbrück zu Versuchen in der Praxis, bei denen vorläufig allerdings die erwarteten Erfolge ausblieben. Eine Wiederholung dieser Prüfung ist jedoch für die nächste Campagne beabsichtigt und solche dürfte dann auch endgültig über die praktische Verwendbarkeit der Pombehefe entscheiden.

Die directe Darstellung von Feinspriten aus den Maischen mit Hülfe zweckmäfsig eingerichteter Destillationsapparate ermöglicht nicht nur eine bedeutende Ermäfsigung der mit der Rectification des Rohspiritus unbedingt verbundenen Kosten, sondern auch eine nicht unwesentliche Erhöhung der Ausbeuten an vorzüglichem Product, so dafs voraussichtlich die Benutzung derartiger Einrichtungen eine immer allgemeinere werden wird.

Ilges war bekanntlich der erste, der mit der Construction seines Feinspritautomats der Praxis die Möglichkeit einer so vereinfachten Arbeitsweise bot. — Dieser zur Zeit schon sich einer gröfseren Verbreitung erfreuende Feinspritautomat zerlegt die Destillationsproducte der Maischen einerseits in concentrirtes, direct technisch verwerthbares Fuselöl und andererseits in Feinsprit, welcher nach den Beobachtungen Glasenapps[1]) zwar nur selten über 0,04 bis 0,06 Volumprocente Fuselbestandtheile enthält, aber dennoch häufig bei der Schwefelsäureprobe eine Gelbfärbung oder leichte Bräunung zeigt. Diese Erscheinung findet in dem geringen Aldehydgehalte des Fabrikates ihre Erklärung, welche Verbindung gegenüber der Schwefelsäurereaction äufserst empfindlich ist. Wie erwähnt, besitzt der Ilgesautomat keine besondere Vorrichtung zur Abscheidung des Vorlaufes, und es darf daher nicht Wunder nehmen, dafs die durch unrationelle

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1895, Nr. 9, S. 71.

Gährungsführung entstehenden, wenn auch nur minimalen Mengen von Aldehyd in den Feinsprit gelangen. Durch eine Kühlung der Maischen während der Hauptgährung auf 24° R. und durch Einhaltung einer Temperatur von 20 bis 22° R. bei der Nachgährung läfst sich aber die Bildung von Aldehyd völlig vermeiden und diejenige von wirklichen Fuselölen entsprechend einschränken. Die Erfahrung hat nun gezeigt, dafs der Apparat aus so behandelten Maischen mit Leichtigkeit Sprite von feinstem, reinstem Geruch und Geschmack isolirt, in denen bei Verwendung der schärfsten Reagentien wohl noch 0,02 Volumprocent Fuselbestandtheile, jedoch keine Spuren von Aldehyd mehr nachgewiesen werden können. Mit diesen Thatsachen ist der Nachweis geführt, dafs die Construction von Ilges nicht nur den höchsten Anforderungen bezüglich der Reinheit des Productes Genüge zu leisten vermag, sondern auch den Anstofs zur Entstehung des Aldehyds während der Destillation nicht geben kann.

In allerneuester Zeit ist nun ein von Perrier zu gleichem Zwecke hergestellter, aber bezüglich der Construction und Wirkungsweise wesentlich von dem Ilges'schen sich unterscheidender Apparat zur Einführung gelangt, der neben 94 Volumprocent Feinsprit noch ca. 3 Volumprocent Vorlauf und die annähernd gleiche Menge Nachlauf liefert.

Verfasser konnte gelegentlich einer genauen Untersuchung sämmtlicher Producte die Beobachtung machen, dafs der Perrier-Feinsprit, wenn er auch als von feinem Geruch und Geschmack sich erwies und die Schwefelsäureprobe gut zu bestehen vermochte, dennoch 0,097 Volumprocent Fuselöle enthielt. Aus der Analyse des Nachlaufes ergab sich ein Amylalkoholwerth von 3,04 Volumprocent; derselbe bestand also, wie auch aus dessen Geruch geschlossen werden konnte, zu einem nicht unwesentlichen Theile aus Amylalkohol. Interessantere Schlüsse auf die Wirkungsweise des Apparates gestattete die quantitative Prüfung des stark den charakteristischen, stechenden Geruch des Aldehyds besitzenden Vorlaufes mittelst des Röse'schen Apparates (Modification Windisch). Aus der Steighöhenvermehrung des Chloroforms von 0,28 cm berechnet Glasenapp für jenes Product einen Gehalt von 2,30 Volumprocent an Aldehyd und aus letzterer Zahl den in dem ursprünglichen Alkohol vorhandenen Procentsatz an dieser Verunreinigung zu 0,067 Volumprocent. Da dieser Werth aber die bisher bei der Destillation aldehydhaltiger Maischen mittelst des Feinspritautomates beobachteten um das achtfache übertrifft, so folgt daraus mit Nothwendigkeit, dafs der Apparat selbst bei der Destillation aldehydbildend wirkt, wenngleich in den Feinsprit höchstens Spuren dieses Körpers gelangen. Die bereits früher von Märcker ausgesprochene Ansicht, dafs die Perrier'sche Con-

struction eine Bildung gröfserer Mengen von Aldehyd nicht ausschliefse, hat demnach eine volle Bestätigung erfahren. Ohne Zweifel verdanken $^7/_8$ der genannten, im Vorlaufe sich findenden Verbindung ihr Entstehen der Wirkung des Apparates.

Wenngleich Verfasser aus den Ergebnissen einer vereinzelten Untersuchung Schlüsse von allgemeiner Gültigkeit über die Reinheit des Perrier-Feinsprits nicht ziehen zu können glaubt, so ist er doch fest überzeugt, dafs der Ilges'sche Feinspritautomat von beiden Apparaten die technisch vollkommenere Form darstellt.

Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

Das frühzeitige und unerwartete Dahinscheiden des bisherigen Berichterstatters Prof. Dr. R. Benedikt hat eine der empfindlichsten Lücken in die Reihe der Vertreter der Technologie der Fette gerissen. Benedikt hatte an dem Ausbau der Fett-Chemie durch Ausarbeitung origineller und eleganter Methoden hervorragenden Antheil genommen. Mit seiner „Analyse der Fette und Wachsarten" hat er der angewandten Chemie einen unschätzbaren Dienst erwiesen, indem er das bis dahin zerstreute Material gesammelt, gesichtet und ergänzt seinen Fachgenossen als ein systematisch angeordnetes Ganzes vorlegte und somit ein System geschaffen hatte, „wie es kein anderer Zweig der organischen technischen Analyse besitzt" und dessen Anwendung auf die Untersuchung der ätherischen Oele, Harze, Balsame und ähnlicher Substanzen er prognosticiren konnte.

Mitten aus seiner erfolgreichen Forscherbahn hat ihn der unerbittliche Tod uns entrissen. Möchte er bald unter den Lehrern der angewandten Chemie einen gleich schaffensfreudigen Nachfolger finden!

Hier mufs auch des Dahinscheidens eines anderen hervorragenden Fachgenossen gedacht werden, des Dr. C. R. Alder Wright, F. R. S., eines genial angelegten und vielseitigen Forschers, dessen Arbeiten über die Hydrolyse der Seifen und deren praktische Bedeutung ihm einen Ehrenplatz in der Literatur der Fettchemie sichern. Kurz vor seinem Tode hatte er eine Technologie der Fette veröffentlicht (s. unten).

A. Fette und Wachsarten.

Literatur. Animal and Vegetable Fixed Oils, Fats, Butters, and Waxes. Their Preparation and Properties, and the Manufacture

therefrom of Candles, Soaps and other Products. By C. R. Alder Wright, F. R. S.

Das vorliegende Buch ist eine chemische Technologie der Fette und Wachsarten und baut sich auf auf den Büchern Schaedler's, Allen's und Benedikt's. Der Verfasser war längere Zeit der Praxis entrückt und, obwohl das Buch sehr anziehend geschrieben ist, und die Leichtigkeit des Verfassers, dieses Gebiet zu behandeln, beweist, ist es doch im technischen Theile als veraltet zu betrachten, wie der Augenschein vieler alt bekannter Holzschnitte demonstrirt.

Chemical Analysis of Oils, Fats, Waxes, and of the Commercial Products derived therefrom. From the German of Prof. Dr. R. Benedikt, revised and enlarged by Dr. J. Lewkowitsch. Macmillan u. Co., London 1895.

Der Verfasser hat diese englische Ausgabe auf Benedikt's Wunsch auf Grund der 2. Auflage der „Analyse der Fette und Wachsarten" veranstaltet. Das Werk ist unter eingehenderer Berücksichtigung der englischen Literatur und des neu hinzugekommenen Materials auf fast das Doppelte gewachsen. Viele Abtheilungen sind gänzlich umgearbeitet und durch bisher unpublicirte Originalarbeiten des Verfassers erweitert. Die gröſste Aufmerksamkeit ist dem praktischen Bedürfnisse des Analytikers gewidmet worden und Veraltetes ist daher gestrichen, wie z. B. das Capitel über Farbenreactionen. Die Systematik ist streng auf Grund der Hübl'schen Jodzahl durchgeführt.

Chemical Technology. Vol. II. Lighting. Fats and Oils, by W. Y. Dent. Stearine Industry by J. Mc. Arthur, Candle Industry by L. Field and F. A. Field. J. und A. Churchill, London 1895.

Der Leser, der von den Autoren technische Belehrung erwartet, wird sich bei dem Durchblättern des 96 Seiten einnehmenden Materials enttäuscht finden. — Die 2. Abtheilung des Buches über Petroleum wird weiter unten erwähnt werden.

Soap and Candles by Wm. Lant Carpenter, 2. Edition, revised and enlarged by Henry Leask. E. and F. N. Spon, London, 1895. Die Abtheilung über Kerzenfabrikation hat an der Hand der vom Herausgeber in der Praxis gesammelten Erfahrungen willkommene Vervollständigung erfahren. Das Capitel über Schmiermittel ist von J. Veitch Wilson, Abtheilungsvorstand in Price's Patent Candle Co., geschrieben.

Neue Bestandtheile der Fette und Wachsarten.

Zu den bisher bekannten Componenten der natürlichen Fette und Wachse sind einige neue hinzugekommen.

Die Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Dorschleberthrans führte Heyerdahl[1]) zur Darstellung eines Oxydationsproductes von der Formel $C_{19}H_{36}O_2(OH)_2$ und einer bromirten Säure von der Formel $C_{17}H_{26}Br_8O_2$. Fufsend auf den Hazura'schen Arbeiten leitet er daraus die Existenz zweier neuer Fettsäuren her:

1. Der Säure $C_{19}H_{36}O_2$, der der Name Jecoleïnsäure beigelegt wurde. Diese Säure ist ein Isomeres der — mehr als zweifelhaften — Doeglingsäure, und soll zum mindesten 20 Proc. der flüssigen Leberthransäuren ausmachen.

2. Der Säure $C_{17}H_{26}O_2$, benannt Therapinsäure. Diese Säure ist der erste natürliche Repräsentant der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$. Wie sich aus der Zusammensetzung der Säure nach Analogieschlüssen folgern läfst, wird sie sehr leicht der Oxydation zugänglich sein. In der That schreibt Heyerdahl die therapeutische Wirkung des Leberthrans (neben der Jecoleïnsäure) dieser Säure zu, welche ebenfalls etwa 20 Proc. der flüssigen Leberthransäuren betragen soll.

Es wäre sehr wünschenswerth, dafs diese Säuren — ebenso wie die Hazura'schen Oxydationsproducte, auf Grund deren vielleicht schon zu weitgehende Analogieschlüsse von Nachfolgern Hazura's gezogen werden — einer eingehenderen Untersuchung unterzogen würden.

Dies erscheint um so nothwendiger, als eine Di(hydr)oxysäure, und zwar eine Di(hydr)oxystearinsäure vom Schmelzp. 141° bis 143° als natürlicher Bestandtheil des Ricinusöls von Jouillard[2]) erkannt worden ist. Bisher waren die Di(hydr)oxysäuren nur durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat erhalten worden. Derselbe Forscher zeigte, dafs die von Krafft als eine harte krystallinische Mafse vom Schmelzp. 16° bis 17° beschriebene Ricinolsäure durch Stearinsäure und durch die natürliche Di(hydr)oxystearinsäure verunreinigte Ricinolsäure ist.

Einige neue Alkohole sind in dem Wollfett entdeckt worden, und zwar der Lanolinalkohol, $C_{12}H_{24}O$, von Marchetti[3]) und zwei weitere, anscheinend in dieselbe homologe Reihe gehörende Alkohole $C_{10}H_{20}O$ und $C_{11}H_{22}O$, die kürzlich von Darmstädter und Lifschütz[4]) beschrieben worden sind.

Die empirische Formel des Cholesterins ist noch immer unter Discussion. Mauthner und Suida geben die Formel[5]) $C_{27}H_{44}O$, Walitzki[6]) $C_{27}H_{46}O$. Offenbar wird die definitive

---

[1]) Codliver Oil and Chemistry, by F. Peckel Möller, Ph. D., London. Peter Möller, Snow Hill, 1895. — [2]) Bull. Société Chimique 1895 [3] **13**, 238. — [3]) Gazz. Chimica 1895, p. 22. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, **28**, 3133. — [5]) Monatshefte 1894, S. 94. — [6]) Chem.-Ztg. 1895, S. 651.

Feststellung durch die Existenz verschiedener Cholesterine erschwert.

Definitiv aus der Literatur zu streichen ist die Crotonölsäure[1]), der man die specifischen Eigenschaften des Crotonöles bisher zuschrieb.

Analytische Untersuchungsmethoden.

Die Zahl der Publicationen, die nur unwesentliche Modificationen oder bekannte Methoden als Réchauffée in etwas verändertem Gewande bringen, ist in nur langsamem Abnehmen begriffen. Man kann nur von einer gröfseren Vertrautheit mit den Arbeiten der Vorgänger eine Besserung erhoffen. Hier können nur die wichtigeren Arbeiten Berücksichtigung finden.

In den Vordergrund unserer Aufmerksamkeit treten die Methoden für die Bestimmung der Jod- oder Brom-Zahl, da sich auf dieser Basis allem Anscheine nach ein natürliches System der einzelnen Fette und Wachsarten aufbauen läfst.

Bei der eminent praktischen Wichtigkeit der Jodadditionsmethode kann es kaum Wunder nehmen, dafs zahlreiche Versuche gemacht wurden, die scheinbar regellosen Abweichungen in den Resultaten, wie sie von verschiedenen Beobachtern erhalten wurden, durch Innehalten stricter Regeln, die manchmal ins Kleinliche ausarten, zu vermeiden. Befriedigende Resultate können erst erreicht werden, wenn die theoretische Erklärung des Chemismus der Jodadditionsmethode vorliegt.

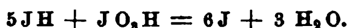
In Ermangelung einer solchen haben mehrere Experimentatoren zur Bromadditionsmethode zurückgegriffen. — Dafs bei der Einwirkung von Brom auf Fette Bromwasserstoff gebildet wird, hatte schon Mills beobachtet, und die Bildung desselben war von ihm der Gegenwart von Wasser zugeschrieben worden, weshalb er den gröfsten Nachdruck auf den strengen Ausschlufs von Feuchtigkeit legte. Mc Ilhiney[2]) hat nachgewiesen, dafs der Bromwasserstoff seine Entstehung der Substitution von Wasserstoff in der Fettsubstanz durch Brom verdankt. Zur Bestimmung der Bromzahl mifst er das absorbirte Brom durch Zurücktitriren des Bromüberschusses [mittelst des aus Jodid freigemachten Jods] und die gebildete freie Bromwasserstoffsäure durch Titration mit Alkali unter Benutzung von Methylorange als Indicator[3]). Die doppelte Menge des in der Bromwasserstoffsäure enthaltenen Broms von dem absorbirten Brom subtrahirt giebt als Differenz die wahre Bromadditionszahl.

---

[1]) Dunstan und Boole, Nature 1895, p. 311. — [2]) Journ. Americ. Society 1894, 16 [4] 275 bis 278. — [3]) Die hier beschriebene Methode rührt von Allen her.

Hehner[1]) bestimmt die Bromzahl gravimetrisch, indem er 1 bis 3 g des zu untersuchenden Fettes in einen Kolben in einigen Cubikcentimetern Chloroform auflöst und tropfenweise reines Brom zusetzt, bis ein deutlicher Ueberschufs vorhanden ist. (Natürlich müssen Chloroform und Brom in einem blinden Versuche geprüft werden.) Der Kolben wird alsdann auf dem Wasserbade erhitzt, bis der gröfste Theil des freien Broms verjagt ist; es wird noch einmal Chloroform zugesetzt und wieder erhitzt, so dafs das entweichende Chloroform das überschüssige Brom mit Leichtigkeit in Dampfform fortführt. Endlich wird bei 125° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei ein wenig Acroleïn und Bromwasserstoffsäure entweichen. Die von Hehner beigebrachten Zahlen erstrecken sich auf 7 Fette, und die auf Jod umgerechneten Werthe stimmen mit den Hübl'schen Jodzahlen in recht befriedigender Weise überein, mit Ausnahme von Ricinusöl, für welches eine zu niedrige Zahl gefunden wurde, und von gekochtem Leinöl, wo das Gegentheil stattfand. — Dieselbe Methode ist von Waller[2]) beschrieben worden. Seine Versuche, mit Brom ohne Lösungsmittel auf Fette einzuwirken, führten zu höheren Zahlen, als sie sich aus den Hübl'schen Jodzahlen ergeben.

In ähnlicher Weise wie Mc Ilhiney Bromaddition und Bromsubstitution aus einander hält, haben Schweitzer und Lungwitz[3]) bei dem Studium der Vorgänge, die bei der Hübl'schen Jodadditionsmethode stattfinden, zwischen Jodaddition und Jodsubstitution unterschieden. Die Bestimmung der gebildeten Jodwasserstoffsäure verursacht in diesem Falle jedoch gröfsere Schwierigkeiten, und die eben genannten Chemiker überwinden dieselbe durch Zusatz von Kaliumjodat, welches Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in Jod bewirkt:



$$5JH + JO_3H = 6J + 3H_2O.$$

Man verfährt demnach wie folgt. Die Jodzahl wird, wie bei dem bekannten Hübl'schen Verfahren, durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Alsdann werden zu der eben titrirten Lösung 5 ccm einer 2procentigen Lösung von Kaliumjodat zugesetzt, und das nun freigewordene Jod durch erneute Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt. Gleichzeitig wird ein blinder Versuch in genau derselben Weise angestellt. Das als Jodwasserstoff gefundene Jod, mit 2 multiplicirt, giebt die in Folge von Substitution verschwundene Jodmenge; dies von der totalen absorbirten Jodmenge abgezogen, führt zu der von Schweitzer und Lungwitz sogenannten „wahren Jodzahl“.

---

[1]) Analyst 1895, p. 50. — [2]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1787. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, S. 131.

Die Versuche scheinen dem Berichterstatter nicht einwandsfrei und bringen auch nicht die endgültige Lösung; jedenfalls bedarf es viel ausgedehnterer Versuchsreihen, wenn nicht die bereits herrschende Verwirrung noch vermehrt werden soll. Denn fernere Versuche derselben Chemiker[1]) zeigten, dafs, während für methylalkoholische und äthylalkoholische Lösungen mit Zusatz von Quecksilberchlorid die Gesammtabsorptionen von Jod für eine Anzahl von Fetten dieselben waren, die „wahren“ Jodzahlen in unerklärter Weise innerhalb sehr weiter Grenzen schwankten. „Reine“ Addition (ohne Substitution) wurde nur in Lösungen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ohne Zusatz von $HgCl_2$ erhalten, während in Chloroformlösung und — wie vorauszusehen war — in ätherischer Lösung — ebenfalls ohne $HgCl_2$ — neben Addition auch Substitution eintrat. In methylalkoholischer Lösung ohne $HgCl_2$ fand ausschliefslich Substitution (also keine Addition) statt und in äthylalkoholischer Lösung ohne Quecksilberchlorid vorwiegend Substitution neben geringer Addition. Das Ziel Schweitzer's und Lungwitz's war „reine“ Addition, also ohne nebenherlaufende Substitution zu erhalten und sie glaubten dies erreicht zu haben durch Anwendung von Jodlösung in Schwefelkohlenstoff bei etwas höherer Temperatur (50° bis 80°) und Zusatz von $HgCl_2$ in fester Form, da sie Jodwasserstoff nicht nachzuweisen im Stande waren. Unglücklicherweise führten jedoch Versuche mit „chemisch reiner“ Oelsäure zu höheren Zahlen, als sie die Theorie für „reine Jodaddition“ bedingt, und so mufs denn die Frage über die Natur der stattfindenden Reaction als eine offene betrachtet werden.

Einen wesentlicheren Fortschritt bedeutet eine Arbeit Ephraim's[2]). Er zeigte zunächst, dafs die Hübl'sche Lösung nach Zusatz von Kaliumjodid eine weit gröfsere Menge von Thiosulfat beansprucht als ohne diesen Zusatz und schliefst hieraus auf die Bildung einer (beim Zusammengiefsen der Componenten der Hübl-schen Lösung gebildeten) Verbindung, die im Stande ist, aus Kaliumjodid Jod frei zu machen. Ausgehend von der Erklärung, dafs diese Substanz Jodchlorid ist, die sich nach folgender Gleichung $HgCl_2 + J_2 = HgClJ + JCl$[3]) bilde, schlägt Ephraim vor, eine Lösung von Jodmonochlorid in Alkohol statt der Hübl'schen Lösung anzuwenden. Er stellt erstere in einer der letzteren entsprechenden Stärke her, so dafs sie 16,25 g JCl im Liter enthält. [Das käufliche Jodchlorid ist nicht rein und sein wahrer Gehalt an JCl mufs durch Titration ermittelt werden sowohl mit, als auch ohne, Zusatz von Kaliumjodid, um so die etwa Jod abscheidenden Verunreinigungen

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 1030. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, S. 254. — [3]) Diese Gleichung soll jedoch nicht als quantitativer Ausdruck des chemischen Vorganges betrachtet werden.

im Handelsartikel zu bestimmen.] Im Uebrigen wird die Analyse genau wie bei der Hübl'schen Methode zu Ende geführt, also vor der Titration mit Thiosulfat Kaliumjodid zugesetzt. Die mit Oelsäure, Leinöl, Olivenöl, Mohnöl, Sesamöl und Erdnufsöl angestellten Versuche führten zu Jodzahlen, welche mit den Hübl'schen Zahlen in vorzüglicher Uebereinstimmung stehen. Hiernach könnte die Hübl'sche Jodlösung durch Jodmonochloridlösung ersetzt werden.

Wird der Zusatz von Kaliumjodid vor der Titration mit Thiosulfat unterlassen, so ergeben sich wesentlich niedrigere Zahlen, die Ephraim „Chlorjodzahlen“ nennt. Diese Zahlen sollten jedoch keinen Eingang in die Literatur finden, bevor an einer gröfseren Anzahl von Fetten nachgewiesen worden, dafs sie wirkliche Constanten sind, und zwar um so weniger, als Ephraim selbst die Chlorjodzahlen als „wohl kaum geeignet“ zum Ersatz der Jodzahlen erklärt.

Die von Seeliger[1]), von Ephraim und von Waller[2]) mit Jodtrichlorid an Oelsäure angestellten Versuche ergaben kein günstiges Resultat.

Waller[2]) hat den Verlauf der Reactionen, die bei der Hübl'schen Jodadditionsmethode eintreten, quantitativ zu verfolgen versucht und gelangt zu folgenden Schlüssen:

Die eingewogene Fettmenge findet sich vollständig in der Chloroformlösung wieder; diese enthält sowohl Chlor als Jod, indem beide Halogene in wenig wechselnden Mengen von dem Fette durch Addition aufgenommen werden. Die gesammte Quecksilbermenge findet sich in der oberen verdünnten alkoholischen Lösung wieder. Während der Reaction entsteht freie Salzsäure (schon von Schweitzer und Lungwitz constatirt), deren Menge zunimmt, wenn man die von Hübl vorgeschriebene Quecksilbermenge vergröfsert. Waller gelangt somit zu folgender Erklärung: Ein Theil des Jods wird zunächst vom Oele absorbirt, und das Quecksilberchlorid setzt sich in Quecksilberjodid unter Bildung von freiem Chlor um. Die im Alkohol enthaltene Wassermenge giebt zur Bildung von Chlorwasserstoff und freiem Sauerstoff Anlafs, welch' letzterer sich sofort mit dem noch unangegriffenen Fette verbindet, so dafs also die Hübl'sche Jodzahl gleich wäre derjenigen Jodmenge, welche dem in das Fett eintretenden Jod, Chlor und Sauerstoff entspricht.

Um die „wirklichen“ [wir behalten hier Waller's Ausdruck vorläufig bei, um ihn von Schweitzer's und Lungwitz's „wahren“ Jodzahlen zu unterscheiden] Jodzahlen zu finden, müfste daher der

---

[1]) Pharm. Centr. 1894, S. 89. — [2]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1787, 1831.

durch Titration mit Natronlauge (nach beendeter Thiosulfat-Titration) ermittelte Chlorwasserstoffsäuregehalt auf Jod umgerechnet und von der scheinbaren Jodzahl subtrahirt werden. So ergiebt sich für eine Oelsäure, deren Hübl'sche Jodzahl zu 93 gefunden wurde, als „wirkliche“ Jodzahl 84, während Schweitzer und Lungwitz als „wahre“ Jodzahl nach der oben beschriebenen Methode 93 bis 105,2 angeben. Doch ändert sich Waller's „wirkliche“ Jodzahl mit der Menge des zugesetzten Quecksilberchlorids, indem sich wechselnde Mengen freier Säure bildeten. — Um die durch Bildung von Chlorwasserstoffsäure bedingten Veränderungen der Jodlösung zu vermeiden, die Lösung also haltbar zu machen, schlägt Waller vor, dieselbe wie folgt zu bereiten: 25 g Jod werden in 250 ccm „Sprit“ (wahrscheinlich ist damit 95 procentiger Alkohol gemeint; J. L.) gelöst und mit einer Lösung, bestehend aus 25 g Sublimat, 200 ccm „Sprit“, 25 g Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19, vermischt, worauf mit „Alkohol“ auf 500 ccm aufgefüllt wird.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs wir noch immer nicht zu abschliefsenden Resultaten gelangt sind, und dafs es eine dankbare und dringende Aufgabe ist, der jetzt herrschenden Verwirrung durch zusammenfassende Untersuchungen ein Ende zu bereiten. Es bedarf zunächst der Feststellung, ob ungesättigte Säuren wirklich die der Theorie entsprechende Jodmenge aufnehmen, wie man vielfach in voreiliger Weise aus dem einen Hübl'schen Versuche an Oelsäure geschlossen hat. Hübl hatte eine in Trommsdorff's Fabrik aus Mandelöl dargestellte Oelsäure untersucht [1]), die (nach Hazura's Arbeiten) sicher noch ungesättigtere Fettsäuren enthielt, und die — darf man sagen zufälliger Weise durch Compensation mit festen Säuren? — gerade 89,8 bis 90,5 ergab. Allerdings darf der Berichterstatter nicht unerwähnt lassen, dafs Geitel [2]) eine Oelsäure (aus Talg) durch mehrfaches Umkrystallisiren dargestellt hat, deren Jodzahl 89 ergab, doch wäre damit immer noch nicht die Behauptung des Berichterstatters erschüttert, dafs alle Schlüsse, die aus Versuchen an „Oelsäure-optimum“ und „chemisch reiner“ Oelsäure abgeleitet werden, nicht einwandsfrei sind.

Da die Darstellung reiner Oelsäure mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist, hat Lewkowitsch [3]) folgende Substanzen mittelst der Hübl'schen Methode geprüft und die erhaltenen Zahlen in der folgenden Tabelle mit den der Theorie nach erforderlichen zusammengestellt:

---

[1]) Privatmittheilung des verstorbenen Prof. Benedikt. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 1888, 37, 59. — [3]) Chemical Analysis of Oils, Fats, Waxes etc., p. 136.

Substanz	Jodzahl	
	Experiment	Theorie
Allylalkohol	349 bis 376	436,2
Undecylensäure	121 „ 125	137,5
Crotonsäure	25 „ 25,9	300
Fumarsäure	0	219
Maleïnsäure	0	219
Zimmtsäure	15,3 bis 16,4	170,9
Styracin	81,9 „ 82,9	191,7

Ein Blick auf diese Zahlenreihe zeigt, dafs wir noch weit von einem Verständnifs der Hübl'schen Jodadditionsmethode entfernt sind, oder, was dem Berichterstatter aus mannigfachen anderen Beobachtungen zu folgen scheint, dafs Oelsäure und Crotonsäure nicht in eine homologe Reihe zu stellen sind.

Die Analogie, die unzweifelhaft zwischen den Maumené'schen und den Hübl'schen Zahlen besteht [1]), hat Hehner und Mitchell [2]) veranlafst, diese Correlation durch einen Factor auszudrücken, der zunächst experimentell aus Beobachtungen an einem und demselben Fette hergeleitet wurde. So ergab sich aus

9 Beobachtungen [3]) an 9 Schmalzproben d. Factor $\frac{\text{Jodzahl}}{\text{Maumené-Zahl}} = 1{,}748$

11 „ [4]) „ 11 Olivenölproben „ „ „ $= 2{,}1837$

203 „ [5]) „ 203 „ „ „ „ $= 2{,}314$.

Es ist klar, dafs ein constanter Factor nicht existirt, und das gleiche Resultat ergab sich auch, als der aus den 203 Olivenölproben hergeleitete Factor auf andere Fette, die von denselben Experimentatoren untersucht waren, angewendet wurde.

Diese Vorversuche führten Hehner und Mitchell zu einer neuen thermischen Methode zur Untersuchung der Fette, die überaus einfach ist.

1 g Fett wird in einem mit Dewar'schem Vacuummantel versehenen Reagensglase in 10 ccm Chloroform gelöst (Fettsäuren werden in Eisessig gelöst) und genau 1 ccm Brom zugesetzt. Die augenblicklich eintretende Reaction führt zu beträchtlicher Erhöhung der Temperatur, deren Betrag mittelst eines in $^1/_5{}^0$ getheilten Thermometers genau abgelesen wird. — Die genannten Chemiker untersuchten 14 verschiedene Fette, im Ganzen 24 Proben, und leiten aus dem Vergleiche der beobachteten Temperaturerhöhungen

[1]) Chemical Analysis of Oils, Fats, Waxes etc., p. 237. — [2]) Analyst 1895, p. 147. — [3]) Von G. F. Tennille. — [4]) Von Lengfeld u. Paparelli. — [5]) Von De Negri u. Fabris.

mit den Hübl'schen Zahlen den Factor $\frac{\text{Hübl'sche Zahl}}{\text{Temperaturerhöhung}} = 5{,}5$ her. Ein Beispiel möge dies noch besser verdeutlichen. Eine Butterprobe, die die Hübl'sche Jodzahl 38,6 hatte, ergab die Temperaturerhöhung 7°, woraus sich durch Multiplication mit 5,5 die Zahl 38,5 ergiebt. Die Uebereinstimmung der auf diese Weise aus den Temperaturerhöhungen durch Multiplication mit 5,5 erhaltenen Jodzahlen ist sehr frappant; die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen Hübl'schen Zahl bewegt sich in 20 der 24 untersuchten Fälle zwischen — 4,03 und + 2,1 und nur für je zwei Proben Leinöl und Rüböl betragen die Abweichungen + 6,5, + 17,1, + 12,87, + 19,6. (Der Berichterstatter hat die Abweichungen auf Procente berechnet, wobei sich die folgenden Werthe ergeben: In den erwähnten 20 Fällen liegen die Abweichungen zwischen — 7 Proc. und + 5,0 Proc. und betragen für Leinöl und Rüböl + 3,9 Proc., + 10 Proc., + 12,7 Proc., + 20,0 Proc.)

Obwohl der Factor 5,5 nicht als ein „absoluter" hingestellt wird, da er ja von dem speciellen Vacuummantelapparat und den speciellen Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, abhängt, gehen jedoch Hehner und Mitchell so weit, dafs sie nicht nur diese neue Methode als Ersatz der Hübl'schen Methode empfehlen, sondern sogar die für Leinöl und Rüböl berechneten Hübl-Zahlen für richtiger erklären, als die thatsächlich gefundenen. Ob dies nicht eine petitio principii ist, müssen weitere Beobachtungen entscheiden. Bei der ungemein raschen Ausführbarkeit der Methode kann man leicht den Nachtheil derselben übersehen, dafs jeder Beobachter eine vergleichende Versuchsreihe mit einem nicht trocknenden Oele, dessen Hübl-Jodzahl bekannt ist, anstellen mufs.

Im Zusammenhange mit einer befriedigenden Lösung der Schwierigkeiten der Jodadditionsmethode steht die Ausarbeitung einer guten Methode zur Trennung der festen (gesättigten) Säuren von den flüssigen[1] (ungesättigten) Säuren, die noch immer ein Desideratum ist, dessen Erfüllung den Weg bahnen wird zur Trennung der Oelsäuren von Linolsäuren, Linolensäuren und noch weniger gesättigten Säuren (Therapinsäure). Es sei deshalb auf eine Arbeit Twitchell's[2]) hingewiesen, der die bekannten Methoden einem vergleichenden Studium unterzogen hat und zu dem — bereits bekannten — Schlusse kommt, dafs die Bleisalzmethode keine quantitative Trennungsmethode ist,

[1]) Es möge hier besonders bemerkt werden, dafs die feste Isoölsäure natürlich eine ungesättigte Säure ist. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1895, p. 285.

sondern nur eine fractionirte Fällung bewirkt, bei der zuerst feste Fettsäuren, dann Oelsäuren und zuletzt noch weniger gesättigte Säuren gefällt werden.

Physikalische Untersuchungsmethoden.

Crismer[1]) schlägt als eine neue physikalische Constante die kritische Auflösungstemperatur vor, die der kritischen Temperatur der Gase entsprechen soll. Zur Bestimmung dieser neuen Constante werden einige Tropfen des geschmolzenen Fettes in ein Röhrchen mit etwas Alkohol von bekanntem specifischen Gewicht gebracht, das Röhrchen zugeschmolzen und, an einem Thermometer befestigt, im Schwefelsäurebade erhitzt, bis der die Flüssigkeiten trennende Meniscus sich verflacht hat. Nun wird das Thermometer mit dem daran befestigten Röhrchen umgeschwenkt, so dafs sich die Flüssigkeiten mischen und ins Schwefelsäurebad zurückgebracht, dessen Temperatur man nun allmählich fallen läfst. Diejenige Temperatur, bei welcher man deutliche Trübung beobachtet, wird als die kritische Auflösungstemperatur betrachtet. Crismer glaubt so Verfälschungen in Butterproben etc. nachweisen zu können.

Technische Producte.

Die Industrie der Speisefette erfuhr sowohl von technischer wie analytischer Seite vielfache Aufmerksamkeit. Vom sanitären Standpunkte aus kann man nur die Einführung preismäfsiger Surrogate für Butter und Schmalz mit Freuden begrüfsen, so lange sie unter dem wahren Namen verkauft werden. Es mufs daher der Versuch, dieser Industrie durch gesetzlich gebotenen Zusatz von Phenolphtaleïn den Lebensfaden zu unterbinden, als eine Verirrung bezeichnet werden — ganz abgesehen von den dagegen erhobenen sanitären Bedenken (Hart, Chem.-Ztg. 1893, S. 1908).

Leider eröffnet diese Industrie dem Fälscher auch ein neues Gebiet, und wir haben auch schon „patentirte“ Präparate zu verzeichnen. Der Analytiker wird namentlich auf die unter wohlklingendem Namen eingeführten Kunstfette mit Mifstrauen blicken müssen. Die Untersuchung wird leider durch den Umstand erschwert, dafs amerikanische Schmalze unzweifelhaft höhere Jodzahlen haben als europäische. Die Ursache hiervon scheint dem Berichterstatter in dem Füttern der amerikanischen Schweine mit Mais zu liegen.

Eine Monographie des Dorschleberthrans findet sich in dem bereits erwähnten Buche: „Codliver Oil and Chemistry“.

---

[1]) Bulletin de l'Assoc. Belge des Chimistes 1895, p. 71, 143.

Die Existenz zweier neuer Säuren ist schon oben registrirt worden, hier möge noch hinzugefügt werden, dafs das „Fischstearin" eine beträchtliche Menge ungesättigter Glyceride enthält, da dessen Jodzahl = 113 gefunden wurde. Ein im Laboratorium des Berichterstatters untersuchtes Fischstearin führte zur Jodzahl 94.

Eine wichtige Beobachtung, betreffend die Oxydation des Leinöls, die nicht ohne Einflufs auf die Theorie der Oxydation der trocknenden Oele sein kann, ist von W. F. Reid[1]) gemacht worden. Er zeigte, dafs die elastische Substanz (Mulder's „Linoxyn"), die bisher als das letzte Oxydationsproduct des Leinöls betrachtet wurde, sich im Laufe der Zeit in eine zähe Flüssigkeit umwandelt, die schwerer als Wasser ist und in Wasser in beträchtlicher Menge löslich ist. Reid schlägt für diese nicht genauer untersuchte zähflüssige Substanz den Namen „überoxydirtes Leinöl" vor. Aus dieser Beobachtung erklärt sich leicht, weshalb die dem Regen ausgesetzten gefirnifsten Oberflächen häufiger erneuert werden müssen, als die unter Dach befindlichen. Man versteht ferner leicht die Entstehung brauner Flecken in alten Büchern neben oder gegenüber den bedruckten Stellen. Da das „überoxydirte Leinöl" eine saure Substanz ist, ergiebt sich als Folgerung die wohlbekannte Thatsache, dafs in alten Oelgemälden die dunklen Partien viel mehr vom Zahne der Zeit leiden als die hellen; denn die letzteren enthalten nicht nur mehr basische Bestandtheile, als die dunklen Pigmente, sondern auch weniger Oel, da bekanntlich die dunklen Pigmente viel mehr Oel zum Anreiben erfordern, als z. B. Bleiweifs.

Die Untersuchung der Wollöle (Spicköle) auf Selbstentzündlichkeit ist von Mackey[2]) einem eingehenderen Studium unterzogen worden. Er empfiehlt einen von ihm construirten Apparat, dessen allgemeine Benutzung wünschenswerth wäre, um zu festen Anhaltepunkten für die Beurtheilung der Wollöle vom Standpunkte der Feuerversicherungsgesellschaften zu gelangen.

Das Wollfett harrt noch immer einer geeigneten technischen Verwerthung oder Verarbeitung. Die Darstellung von „Lanolin" und „Adeps lanae" aus diesem in kolossalen Mengen vorhandenen Rohmateriale eröffnet nur einen sehr unbedeutenden Anlafs. Die physikalische Trennung des Rohwollfettes in mehrere Bestandtheile von verschiedenem Schmelzpunkte nach dem Verfahren von Jaffé und Darmstädter oder M. Eckenberg ist auch nicht geeignet, die Frage der Lösung näher zu bringen. Eine solche kann erst erwartet werden, wenn die Chemie des Wollfettes — für dessen neutralen Antheil der Berichterstatter auf Grund der chemischen

[1]) Journ. Society Chemical Industry 1894, p. 1020. — [2]) Ibid. 1895, p. 940.

Zusammensetzung den Namen „Wollwachs" vorgeschlagen hat — besser bekannt ist. Drei neue Alkohole sind kürzlich im Wollwachse beschrieben worden (s. oben).

Unter Anwendung der quantitativen Reactionen hat Lewkowitsch[1]) von Neuem das Wollwachs untersucht. Dasselbe wurde mittelst metallischen Natriums vollständig verseift und in die Alkohole und Fettsäuren zerlegt und letztere wiederum in zwei Theile gespalten, nämlich a) Fettsäuren, welche leicht lösliche Natriumsalze bilden, und b) Fettsäuren, die schwer lösliche Natriumsalze bilden. Die Alkohole enthalten nur wenig aliphatische Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$, können aber auch nicht zum grofsen Theile aus Cholesterin und Isocholesterin bestehen, da die Jodzahl zu niedrig ist. Die Isolirung der Alkohole $C_{10}H_{20}O$, $C_{11}H_{22}O$ und $C_{12}H_{24}O$ bildet eine willkommene Ergänzung dieser Befunde. — Beide Fettsäuregruppen enthalten beträchtliche Mengen von Lactonen, die durch alkoholisches Kali leicht verseift werden, sich aber beim Zersetzen der Seifen mittelst Mineralsäuren zum grofsen Theile zurückbilden.

Eine Unzahl von Patenten erschien auch im verflossenen Jahre auf dem Gebiete der Seifenfabrikation; keines von diesen bedeutet einen technischen Fortschritt.

Eine Fortsetzung seiner Studien über Seifen hat Krafft mit seinem Mitarbeiter Wiglow in zwei Arbeiten[2]), betitelt: „Die Seifen als Krystalloide" und: „Die Seifen als Colloide", veröffentlicht.

Es ergab sich aus Versuchen, dafs die hydrolytische Spaltung der Seifen durch Wasser eine vollständige ist, wenn man die freie Fettsäure der wässerigen Lösung resp. Suspension in geeigneter Weise, z. B. durch Ausschütteln mit heifser Toluollösung, entzieht, während beim Erkalten einer verdünnten heifsen Seifenlösung sich ein saures Salz von wechselnder Zusammensetzung ausscheidet und nur freies Alkali in Lösung bleibt. In wenig Wasser lösen sich die Seifen klar auf und scheiden sich bei genügend langer Abkühlung als normale Salze aus, so dafs also concentrirte Seifenlösungen als neutrale oder doch nahezu neutrale Lösungen zu betrachten sind.

Eine Reihe von Versuchen, angestellt mit einprocentigen Lösungen von Natriumsalzen verschiedener Fettsäuren behufs Feststellung der Temperaturen, bei denen feste Ausscheidungen saurer Salze erfolgen, führte zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultaten:

---

[1]) Journ. Society Chemical Industry 1896, p. 14. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 28, 2566, 2573.

Einprocentige Lösung des Natriumsalzes der

	Stearin-säure	Palmitin-säure	Myristin-säure	Laurin-säure	Elaïdin-säure	Oelsäure
Ausscheidungs-temperatur	60°	45°	31,5°	11°	35°	0°
Schmelzpunkt der Säure	69,2°	62°	54,5°	43,6°	51°	14°
Differenz	9,2°	17°	23°	32,6°	16°	14°

Für die niederen Säuren in der Reihe der gesättigten Fettsäuren konnten Beobachtungen nicht angestellt werden, da die Ausscheidungstemperaturen unter den Gefrierpunkt des Wassers fallen würden.

Aus den obigen Zahlen leiten die Verfasser die Regel ab: „Die Krystallisationstemperatur der Seifen liegt unterhalb des Schmelzpunktes der freien Säure; die Differenz der beiden Temperaturen nimmt beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu.“

Die von den Verfassern erhaltenen Resultate bestätigen in willkommener Weise die wohl bekannte Erfahrung, dafs Seifen am besten wirken, wenn sie in Wasser gelöst sich befinden, und dafs z. B. palmitinsäure- und stearinsäurereiche Seifen in heifser Lösung am besten arbeiten, während ölsäurereiche Seifen schon in der Kälte guten Nutzeffect geben.

Es sei hier besonders bemerkt, dafs bei diesen Versuchen auf Ausschlufs von Kohlensäure sorgfältig Acht gegeben werden mufs.

Aus der zweiten der oben genannten Arbeiten ergiebt sich als Resultat, dafs die Natriumseifen der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure in (namentlich concentrirter) wässeriger Lösung das Verhalten von Colloiden zeigen.

Die sehr bedeutende Hausse, die auf dem Glycerinmarkte herrscht, ist ein Sporn, die Seifenlaugen in viel stärkerem Mafse als bisher für die Glycerinfabrikation heranzuziehen. Die Mengen von Glycerin, die von der Kerzenfabrikation herstammen, nehmen von Jahr zu Jahr ab und in absehbarer Zeit werden England und Amerika in Folge des Massenverbrauches von Seife in diesen Ländern den Glycerinmarkt vollständig beherrschen.

Lewkowitsch hat in einem Aufsatze[1]) die Vortheile auseinandergesetzt, die auch dem kleinen Seifenfabrikanten aus der Verarbeitung seiner Seifenlaugen erwachsen, doch in Folge der Apathie der Interessenten ist nicht so bald auf ein Ende der Ver-

[1]) Der Seifenfabrikant 1895, Nr. 10.

geudung zu hoffen. Dies kann erst eintreten, wenn man aufhören wird, die Seifenfabrikation blofs als „Kunst“ zu betrachten; der Entwickelungsprocefs aus einer „Hausindustrie“ zur chemischen Grofsindustrie, zu der die Seifenfabrikation in England, Amerika und Frankreich sich emporgeschwungen, scheint in Deutschland ein überaus langsamer zu sein.

Von Wichtigkeit für die Fabrikation des Dynamitglycerins ist die Beobachtung von Noyes und Watkins[1]), dafs in einer Probe von Glycerin, das von Abfallfetten herrührte, sich etwa 38 Proc. des bei 214° siedenden Trimethylenglycols (spec. Gew. 1,0526 bei 18 Proc.) fanden. Für die Handelsanalyse des Dynamitglycerins [die Lewkowitsch[2]) in einem Aufsatze behandelt hat] ergiebt sich hieraus die Folgerung, dafs die quantitative Bestimmung des Glycerins mittelst der Bichromatmethode stets durch die Ermittelung des specifischen Gewichtes ergänzt werden mufs. Die Anwesenheit von Trimethylenglycol im Dynamitglycerin würde also durch niedriges specifisches Gewicht bei hoher Procentzahl an Glycerin nach der Bichromatmethode angezeigt werden. Die Entstehung des Trimethylenglycols führen Noyes und Watkins im Hinblick auf die Arbeit Freund's[3]) auf Gährung des Glycerins zurück.

B. Erdöle.

Literatur. Chemical Technology, II Lighting. The Petroleum Industry and Lamps by Boverton Redwood. Miner's Safety Lamps by B. Redwood und D. A. Louis.

Der erste Theil giebt einen historischen Ueberblick über die Petroleumindustrie — 164 Seiten — und eine durch zahlreiche Abbildungen illustrirte Beschreibung der Lampen, die seit den ältesten Zeiten im Gebrauch sind; der zweite Theil behandelt, ebenfalls in historischer Weise, die Sicherheitslampen in Kohlengruben.

Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle, Schiefer etc., sowie die Herstellung der Kerzen und des Oelgases, von Dr. W. Scheithauer[4]), Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1895. [Als ersten Bandes zweite Gruppe, zweite Abtheilung zweiten Theiles des Handbuches der chemischen Technologie, Bolley-Engler.]

In einem Vorworte giebt Engler einen geschichtlichen Ueberblick über die im Buche behandelte Industrie. Der sächsisch-thüringischen Braunkohlenverarbeitung ist von dem in dieser

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1895, p. 890. — [2]) Chem.-Ztg. 1895, Nr. 63. — [3]) Monatshefte 2, 638. — [4]) Vergl. auch Capitel „Brennstoffe“.

Industrie stehenden Verfasser der breiteste Raum gewährt worden. Bei der Wichtigkeit, die das Oelgas jetzt für die Aufbesserung des Steinkohlengases (namentlich in England, wo Ersatz für die Cannelkohle gefunden werden mufs) hat, sei besonders auf das diesen Gegenstand behandelnde zwölfte Capitel hingewiesen.

Bericht über vergleichende Schmierölunterşuchungen, ausgeführt in den Jahren 1889 bis 1894, von Dr. D. Holde, Julius Springer, Berlin 1895.

Der Verfasser betrachtet die Wallrathöle stets im Zusammenhange mit den fetten Oelen, ja manchmal werden sie als zu den fetten Oelen gehörend aufgezählt. Dies ist nicht richtig. Während die fetten Oele Glyceride sind, müssen die Wallrathöle als Wachse angesehen werden und die gröfsere Beständigkeit derselben findet in der chemischen Zusammensetzung genügende Erklärung.

Petroleum. A treatise on the Geographical Distribution and Geographical Occurences of Petroleum and Natural Gas; the Physical and Chemical Properties, Production, and Refining of Petroleum and Ozokerite; the Characters and Uses, Testing, Transport, and Storage of Petroleum Products; and the Legislative Enactments relating thereto: together with a description of the Shale Oil and Allied Industries. By Boverton Redwood, assisted by Geo. T. Holloway and other Contributors. 2 Bände. Mit zahlreichen Karten, Tafeln und Textillustrationen. — London. Chas. Griffin & Co. 1896. Der etwas langathmige Titel giebt den Inhalt des Buches zur Genüge an. Im nächsten Jahresberichte soll darauf zurückgekommen werden.

Die Verseifung der Erdöle spukt noch immer in den Köpfen sogenannter Erfinder. Die naivsten Versuche sind diejenigen, in denen Mineralöle mit Glyceriden gemengt und mit Alkalien behandelt werden, wobei natürlich die gebildete Seife das Mineralöl festhält.

Die schottische Oelindustrie ist in eine scharfe Agitation für die Erhöhung des Entflammungspunktes (Abel-Test) der käuflichen Brennöle eingetreten. Die Berechtigung dazu ergiebt sich leider nur zu deutlich aus der Häufigkeit von Explosionen von Petroleumlampen, bei denen der Verlust von Menschenleben zu beklagen ist.

Theer- und Farbenchemie.

Von

Richard Meyer.

Wirthschaftliches. Nachdem im vergangenen Jahre die Entwickelung der Theer- und Farbenindustrie im Laufe eines Decenniums ziffernmäfsig zur Anschauung gebracht wurde [1]), kann der Bericht hierüber sich diesmal auf einige allgemeinere Bemerkungen beschränken. Die verschiedenen Handelsberichte constatiren einerseits einen Rückgang der Preise von Rohstoffen und Halbfabrikaten, welcher zum Theil auch diejenigen der fertigen Producte beeinflufste; andererseits aber wissen sie von einem erheblichen Aufschwunge des Umsatzes zu berichten, trotz des durch den chinesisch-japanischen Krieg bedeutend verminderten ostasiatischen Exportes [2]). Dem entsprechen auch die zum Theil wieder sehr glänzenden Jahresabschlüsse der deutschen Farbenfabriken, an welchen freilich die neuerdings in so grofsartiger Weise betriebene Herstellung synthetischer und biologischer Heilmittel einen nicht unwesentlichen Antheil haben dürfte. Die Ursache dieser erfreulichen Erscheinung ist vor Allem in der regen Erfinderthätigkeit der Farbentechniker selbst zu suchen, welche dem Färber nicht nur fortdauernd neue Producte bieten, sondern ihn auch daran gewöhnt haben, für ihn die Methoden der Anwendung bis in die Einzelheiten auszuarbeiten. Die moderne Farbenindustrie, welche schon längst nicht nur Schönheit und Mannigfaltigkeit der Farbstoffe, sondern nicht minder Echtheit und Einfachheit in der Anwendung als ihre Aufgabe betrachtet, verdrängt mehr und mehr die überseeischen natürlichen Farbstoffe aus ihren früher unbestrittenen Positionen. Dies wird unter anderem recht deutlich durch eine

---

[1]) Jahrb. 4, 472. — [2]) Handelsber. von Gehe u. Co., April 1895, S. 68; September 1895, S. 56; Bericht der Handelskammer von Frankfurt a. M. durch Lehne's Färberztg. 1894/95, S. 288.

Statistik über die Zufuhren an Cochenille nach dem Londoner Markte in den Jahren 1885 bis 1894 beleuchtet, welche eine stetige Abnahme von jährlich 5774 auf 1947 Seronen bekundet [1]).

Die Zulassung von Alizarinfarbstoffen bei der Herstellung der Uniformtuche seitens der preussischen und österreichischen Militärverwaltungen wurde bereits im vorigen Jahre erwähnt [2]). Inzwischen sind die vom preussischen Kriegsministerium erlassenen Verordnungen über die Verwendung dieser Farbstoffe und die Prüfung der mit denselben gefärbten Tuche veröffentlicht [3]), und aufserdem die bereits gesammelten Erfahrungen mitgetheilt worden [4]). Durch letztere wurde eine fast durchgängige Ueberlegenheit der zugelassenen künstlichen Beizfarbstoffe gegenüber den bisher ausschliefslich verwendeten Pflanzenfarbstoffen constatirt. Nur die mit Indigo hergestellten Hellblaufärbungen konnten in Rücksicht auf Lichtechtheit bisher durch künstliche Farbstoffe noch nicht erreicht werden; die dunkelblauen mit Alizarincyanin, Anthracenblau etc. (nicht aber die mit Alizarinblau) gefärbten Tuche genügten dagegen den Anforderungen in vollstem Mafse, und sind hinsichtlich der Reibechtheit den mit Indigo gefärbten weit überlegen.

Von besonderer Bedeutung für die Entwickelung der Farbenindustrie ist das Patentwesen. In dieser Hinsicht sei zunächst auf den sehr interessanten Bericht über die Thätigkeit des deutschen Patentamtes im Jahre 1894 [5]) verwiesen. Demselben können hier in Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum nur die folgenden Ziffern entnommen werden. An Patenten, welche sich auf chemische Industrie, einschliefslich Bergbau und Metallurgie beziehen, wurden

	angemeldet	ertheilt	gelöscht
1894	1 994	885	—
1877/94	19 396	9026	5952

davon auf Farbstoffe, chemische Apparate und Präparate bezüglich:

	angemeldet	ertheilt	gelöscht
1894	860	424	—
1877/94	6529	2839	1263

Für Ungarn und Rufsland werden neue Patentgesetze vorbereitet. Nach den darüber vorliegenden Mittheilungen soll das ungarische Gesetz [6]) auf der englischen Aufgebotsgrundlage stehen. Demgemäfs wird eine sachliche Prüfung wie in Deutschland nicht

1) Handelsber. von Gehe u. Co., April 1895, S. 70. — 2) Jahrb. 4, 473; vergl. auch diesen Bericht unter Oxyketonfarbstoffe; ferner Capitel: Chemische Technologie der Spinnfasern. — 3) Lehne's Färberztg. 1894/95, S. 166. — 4) M. Kitschelt, Ibid. S. 277, 295, 317. — 5) Nach Chem. Ind. 18, 101. — 6) Siehe Chem. Ind. 1895, S. 390. Ueber einen inzwischen bekannt gewordenen Patentgesetzentwurf für Oesterreich (Chem.-Ztg. 20, 341) kann erst im nächsten Jahre berichtet werden.

stattfinden, aber eine Einsprache während der Zeit der Auslage ermöglicht werden. Eine Eigenthümlichkeit des Gesetzes ist, daſs es die Zulassung als Patentanwalt an die Ablegung einer besonderen Fachprüfung knüpft, zu welcher nur Inhaber eines Diploms des Polytechnicums in Budapest berechtigt sein sollen. — Der russische Gesetzentwurf [1]) lehnt sich insofern an das deutsche Patentgesetz an, als er wie dieses für chemische Erfindungen kein Stoffpatent kennt, und nur die Art der Herstellung schützen will. Eine Besprechung dieses Entwurfes in der angeführten Zeitschrift enthält manche, besonders für nichtrussische Erfinder interessante Bemerkungen, schweigt aber über das bei der Prüfung auf Zulässigkeit einer Patentertheilung zu befolgende Verfahren.

Auch einige interessante Entscheidungen in Patentprocessen sind während des Berichtsjahres gefällt worden. Der eine dieser Processe wurde in Amerika geführt und betraf das Naphtolschwarz der Firma L. Cassella u. Co., ein Disazofärbstoff, $C_{10}H_5(SO_3Na)_2$ $N{=}N.C_{10}H_6.N{=}N.C_{10}H_4(SO_3Na)_2.OH$, welcher durch Diazotiren von β-Naphtylamindisulfosäure G, Kuppeln mit α-Naphtylamin, nochmaliges Diazotiren und Kuppeln mit β-Naphtoldisulfosäure R erhalten wird [2]). Das bezüglich seiner Rechtskraft angegriffene Naphtolschwarz-Patent wurde seitens des U. S. Circuit Court zu New-York durch Entscheidung vom 27. Juli 1895 aufrecht erhalten, und ausdrücklich als „pioneer patent“, d. h. als Patent von bahnbrechender Bedeutung anerkannt. Die Entscheidungsgründe treten mit bemerkenswerthem Nachdrucke für den Schutz geistiger Arbeit auf erfinderischem Gebiete ein [3]).

Eine zweite Entscheidung, welche von dem Oberlandesgericht zu Colmar am 28. Juni 1895 abgegeben wurde, liegt zwar auf dem benachbarten Gebiete der Färberei, sie ist aber von so grundsätzlicher Bedeutung, daſs sie hier auch kurz erwähnt sein möge. Es handelte sich bei derselben um den Begriff des Combinationspatentes. In den Entscheidungsgründen heiſst es darüber: „Das Patent Nr. 29 345 ist zweifellos ein Combinationspatent, da Neuheiten mit bereits früher bekannten Vorrichtungen in der patentirten Construction zu einem untrennbaren Ganzen verbunden sind. Ein solches Patent schützt aber den Erfindergedanken gegen Nachahmung nicht nur in Bezug auf die vom Erfinder seinem Gedanken gegebene Verwirklichung, sondern auch in Bezug auf gleichwerthige Vorrichtungen, mag in der Nachahmung ein einzelnes Glied der Gesammtconstruction durch ein anderes gleichwerthiges ersetzt, oder ein einzelnes Glied einfach weggelassen worden sein [4]).“

---

[1]) Siehe Chem. Ind. 1895, S. 334. — [2]) Amer. Pat. 345 901; D. R.-P. 39 029, 3. Juli 1885. — [3]) Lehne's Färberztg. 1895/96, S. 45. — [4]) Durch Lehne's Färberztg. 1895/96, S. 176.

Der Theer und seine Bestandtheile.

Literatur. Ueber die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle, Schiefer etc., sowie die Herstellung der Kerzen und des Oelgases hat W. Scheithauer ein vortreffliches Werk herausgegeben, welches in dem Capitel Brennstoffe besprochen ist. — Aufserdem machte M. Fiebelkorn einige Mittheilungen über die Entwickelung desselben Industriezweiges [1]).

Das bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entstehende Benzol wird zum Theil in den Condensationsapparaten der Gasfabriken und der Kokereien verdichtet und gelangt auf diese Weise in den Theer. Es ist indessen längst festgestellt worden, dafs der weitaus gröfsere Theil sich dieser Condensation entzieht und den abziehenden Gasen in Dampfform beigemengt bleibt. Für die Leuchtgaserzeugung ist dies insofern von Interesse, als die Benzoldämpfe einen sehr wesentlichen Antheil an der Leuchtkraft des Gases haben, weshalb es auch nicht angeht, sie diesem behufs Nutzbarmachung für die Farbenindustrie zu entziehen. Ganz anders liegt die Sache aber bei den als Nebenproduct der Koksgewinnung auftretenden Gasen. Diese werden nur für Heizzwecke verwendet, für welche das in ihnen enthaltene Benzol offenbar zu gut ist, und es werden deshalb in der That, wie es scheint, nicht unbedeutende Mengen von Benzol aus ihnen gewonnen. G. Lunge und H. v. Kéler [2]) haben zwei solche Rohbenzole aus Koksofengasen untersucht, von denen das eine (I) durch Absorption — vermuthlich in schweren Steinkohlentheerölen —, das andere (II) durch Compression gewonnen worden ist. Sie fanden:

	I.	II.	
Benzol	85,10	67,03	Gew.-Proc.
Toluol	11,63	15,61	"
Xylol	1,54	2,18	"
Höhere Homologe	0,09	6,41	"
Naphtalin	—	3,79	"
Thiophen	0,46	0,71	"

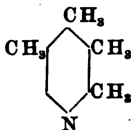
Aufserdem höher siedende aromatische Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Theerbasen, Phenole, Schwefelkohlenstoff; ferner sehr kleine Mengen von Mercaptanen und Methylisocyanür.

Das bei der Destillation des Steinkohlentheers zurückbleibende Pech ist in seiner Beschaffenheit verschieden, je nachdem die Destillation weiter oder weniger weit getrieben wird. Im ersteren Falle wird das sogenannte Hartpech erhalten, im letzteren das

[1]) Chem. Ind. 1895, S. 341. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 637.

Weichpech. Die möglichst vollständige Gewinnung der höher siedenden und werthvollen Theerbestandtheile, vor Allem des Anthracens, hat dazu geführt, dafs die Theerdestillationen jetzt im Allgemeinen auf Hartpech arbeiten. Da für die Herstellung von Asphalt u. dergl. dieses aber weniger gut geeignet ist, so wird vielfach der Destillationsrückstand nachträglich wieder mit den bei der Aufarbeitung der Theerdestillate abfallenden Oelen gemischt. Es werden so verschiedene Producte erhalten, welche als mittelhartes Pech, hartes Pech, Asphalt, präparirter Theer etc. in den Handel gebracht werden. Naturgemäfs sind diese Producte von sehr wechselnder Beschaffenheit, und es kann von Interesse sein, Methoden für ihre Untersuchung und Normen für ihre Beurtheilung zu besitzen. G. Lunge[1]) hat versucht, diesem Bedürfnisse hinsichtlich des „präparirten Theeres“ abzuhelfen. Er schlug vor, die Untersuchung dieses, hauptsächlich zu Anstrichen und zur Dachpappenfabrikation dienenden Productes auf die Ermittelung der Dichte, der Viscosität und der flüchtigen Producte zu erstrecken und machte nähere Angaben über die Ausführung dieser Bestimmungen.

F. B. Ahrens[2]) untersuchte die im Kokstheer enthaltenen Basen. Aus den Leichtölen von ca. 10000 kg Theer entfernte er erst zunächst die niederen Fractionen — bis 160° —, welche Pyridin, Picoline und Lutidine enthalten, durch Destillation; sodann das Anilin durch Oxydation zu Anilinschwarz. Er erhielt dann drei weitere Fractionen und fand: in Fraction I (Siedep. 165 bis 170°) *α-γ*-Dimethylpyridin neben etwas symmetrischem Trimethylpyridin und ein neues Collidin; in Fraction II (Siedep. 170 bis 180°) hauptsächlich symmetrisches Trimethylpyridin; in Fraction III (Siedep. 220 bis 230°) ein Parvolin, welches rein den Siedepunkt 232 bis 234° zeigte und als



charakterisirt wurde.

Der Braunkohlentheer wurde schon vor einigen Jahren von Fr. Heusler eingehend untersucht[3]). Er constatirte damals, dafs derselbe, entgegen der früheren Ansicht, recht erhebliche Mengen von Benzolkohlenwasserstoffen enthält. Neuerdings[4]) hat er nun die Destillationsproducte der bituminösen Schiefer untersucht, konnte aber in schottischen Schieferölen nur Spuren von Benzol und Toluol und kein Naphtalin nachweisen. — In den unter

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 449. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 795 (1895). — [3]) Jahrb. 2, 325, 421 (1892). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 488 (1895).

180° siedenden Braunkohlentheerölen fand er ferner: 1. Paraffine, an Menge zunehmend mit steigendem Siedepunkte; 2. Naphtene (d. i. hydrirte Benzole) in geringer Menge; 3. aromatische Kohlenwasserstoffe, an Menge abnehmend mit steigendem Siedepunkte; 4. Kohlenwasserwasserstoffe der Aethylenreihe; 5. Thiophene; 6. Ketone und Nitrile in sehr geringer Menge.

O. Döbner[1]) hat im Braunkohlentheer auch die Anwesenheit des Chinolins und seiner Homologen nachgewiesen, woraus gleichfalls hervorgeht, dafs zwischen ihm und dem Steinkohlentheer kein so durchgreifender Unterschied in der Zusammensetzung besteht, als man früher annahm.

Im Fichtentheer fand A. Renard[2]) unter Anderem 40 Proc. Monophenole, 20,3 Proc. Guajacol und 37,5 Proc. Kreosol etc.; in seinem Guajacolgehalte steht er zwischen Buchen- und Eichenkreosot[3]).

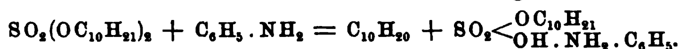
H. Köhler[4]) machte interessante Mittheilungen über die Corrosion von Theerblasen. Er constatirte, dafs dieselbe durch die dem Theer anhaftenden und mit dem Vorlaufe übergehenden Antheile an Ammoniakwasser bedingt ist und beschrieb eine einfache Vorrichtung zu deren Verhinderung.

Fr. Heusler[5]) hat constatirt, dafs bei der Schwefelsäurewäsche der Braunkohlentheeröle — vermuthlich auch bei derjenigen der Steinkohlentheer- und Erdöle — aus den Aethylenkohlenwasserstoffen neutrale Schwefelsäureester gebildet werden:



$$SO_2(OH)_2 + 2\,C_nH_{2n} = SO_2(OC_nH_{2n+1})_2.$$

Isolirt und näher charakterisirt wurde die Verbindung $SO_2(OC_{10}H_{21})_2$. Diese Körper setzen sich durch längere Einwirkung von Anilin in der Kälte um nach der Gleichung:



$$SO_2(OC_{10}H_{21})_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{10}H_{20} + SO_2<^{OC_{10}H_{21}}_{OH.NH_2.C_6H_5}.$$

Die letztere Verbindung, das decylschwefelsaure Anilin, zerfällt beim Kochen weiter in Anilinsulfat und Decylen. Verfasser glaubt, dafs einige durch Sulfurirung gewisser Schiefer- und Harzöle erhaltene Substanzen von medicinischer Bedeutung, wie Ichthyol und Tumenol, solche neutrale Schwefelsäureester enthalten.

Auf die Ueberführung von Erdöl und Erdölrückständen in aromatische Kohlenwasserstoffe erhielt A. Nikiforow ein russisches Patent[6]), welches auf Ueberhitzung beruht und demnach im Princip

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 106 (1895). — [2]) Compt. rend. 119, 1276. — [3]) Béhal u. Choay, Jahrb. 4, 473 (1894); ferner Bull. soc. chim. [3] 11, 939. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 513. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 498 (1895). — [6]) Russ. Pat. 290, 31. December 1894; Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 248.

auf die Untersuchungen von Letny, Liebermann u. Burg u. A. basirt ist [1]). Es sollen, neben Naphtalin und Anthracen, 12 Proc. vom Gewichte des angewandten Erdöles an Benzol gewonnen werden.

Eine quantitative Trennung von Steinkohlentheer- und Petroleumkohlenwasserstoffen läfst sich nach R. Henriques [2]) mit hinreichender Genauigkeit mittelst 5 Proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure ausführen, welche die ersteren löst, die letzteren aber unverändert läfst.

Um Rohbenzol von Thiophen zu befreien, soll dasselbe nach der Soc. anon. des mat. col. et prod. chim. de St. Denis [3]) mit 0,5 proc. Aluminiumchlorid geschüttelt werden, wodurch das Thiophen in Condensationsproducte übergeht, die sich als theeriger Bodensatz abscheiden. — G. Denigès [4]) stellte eine Quecksilberverbindung des Thiophens, $(HgSO_4 . HgO)_2 C_4H_4S + H_2O$, dar, deren Bildung zur quantitativen Bestimmung des Thiophens im Benzol benutzt werden kann. — Ueber Thioxen s. Cap. Organ. Chemie. — Fr. Heusler und J. Herde [5]) haben ein Verfahren zur Bestimmung des Paraffins im Rohanthracen angegeben, welches auf der Unlöslichkeit des ersteren in rauchender Salpetersäure beruht.

Die Chem. Fabr. Act.-Ges. in Hamburg [6]) schlägt vor, Carbazol, bezw. Carbazol enthaltende Anthracenrückstände auf Cyan- bezw. Ferrocyanalkalien zu verarbeiten. — G. Carrara [7]) beobachtete eine Farbenreaction des Carbazols, welche beim Erhitzen mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure auftritt: es entsteht eine tief blauviolette, in Wasser und Alkohol lösliche Substanz.

Um aus den bei der Theerdestillation erhaltenen Rohphenolen die Phenole im reinen Zustande darzustellen, sollen diese nach L. Lederer [8]) mittelst Chloressigsäure und Alkali in Form ihrer Phenoxacetsäuren abgeschieden werden, z. B. $CH_3 . C_6H_4 . O . CH_2 . COOH$. Letztere können als Natronsalze oder freie Säuren getrennt und dann durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200 bis 210° wieder in ihre Componenten zerlegt werden.

Von Untersuchungen über Theerbestandtheile seien ferner noch die folgenden kurz erwähnt:

Delacre [9]) erhielt durch Einwirkung von Chloraluminium auf trichloressigsaures Benzyl in Benzollösung Anthracen.

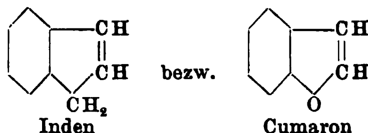
---

[1]) Vgl. G. Lunge, Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, 3. Aufl., S. 78. — [2]) Chem.-Ztg. 19, 958. — [3]) D. R.-P. 79 505 v. 27. Juli 1894. — [4]) Compt. rend. 120, 628, 781. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 253. — [6]) D. R.-P. 81 237 v. 22. August 1894. — [7]) Gazz. chim. 2, 535; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 116. — [8]) D. R.-P. 79 514 v. 3. April 1894. — [9]) Compt. rend. 120, 155.

Die von C. Pomeranz aufgefundene Synthese des i-Chinolins[1]) ist von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[2]) weiter ausgearbeitet und auf die Darstellung von α-Methyl-i-Chinolin ausgedehnt worden.

Im Anschlusse an die im vorigen Jahre besprochene Synthese des i-Chinolins aus dem Oxim des Zimmtaldehyds[3]) hat C. Goldschmidt[4]) das Oxim des Benzylidenacetons mit Phosphorpentoxyd erhitzt; statt des erwarteten Methylisochinolins wurde aber auch in diesem Falle i-Chinolin erhalten.

M. Dennstedt und C. Ahrens[5]) haben auf Grund von Versuchen über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron die Ansicht ausgesprochen, dafs diesen Körpern vielleicht nicht die bisher für dieselben angenommenen Formeln



zukommen. Dem gegenüber weist G. Komppa[6]) darauf hin, dafs er vor zwei Jahren für das Cumaron die übliche Formel durch Synthese bewiesen habe[7]).

Wie vor zwei Jahren berichtet[8]), haben O. Fischer und H. Schütte[9]) durch Oxydation von o-Amidodiphenylmethan Acridin erhalten; im Anschlusse hieran theilten sie weiter mit, dafs Acridin und Hydroacridin auf verschiedenem Wege durch Reduction von o-Nitrodiphenylamin entstehen, wobei offenbar Amidodiphenylamin als Zwischenglied auftritt.

Zwischenproducte der Theerindustrie.

Die Arbeiten auf dem Gebiete der „Zwischenproducte" waren auch im letzten Jahre wieder sehr zahlreich und mannigfaltig. Zunächst ist über Reduction von Nitrokörpern zu berichten, welche mehrfach mit neuen, für diesen Zweck bisher nicht üblichen Reagentien ausgeführt worden sind[10]). So haben H. Wislicenus und L. Kaufmann[11]) amalgamirtes Aluminium in Gegenwart von Wasser, unter anderem auch zur Reduction aromatischer Nitrokörper verwendet. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man aus

---

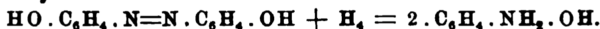
[1]) Jahrb. 3, 245; 4, 198, 421. — [2]) D. R.-P. 80044 v. 6. Mai 1894. — [3]) Jahrb. 4, 245, 474. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 818 (1895). — [5]) Ibid. 1331 (1895). — [6]) Ibid. 1643 (1895). — [7]) Jahrb. 3, 188, 420. — [8]) Ibid. 3, 421. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1335 (1895). — [10]) Ueber seine im Vorjahre patentirte Reductionsmethode mit arseniger Säure (Jahrb. 4, 477) hat H. Lösner inzwischen ausführlicher berichtet (Journ. f. prakt. Chem. 50, 563). — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1323 (1895).

Nitrobenzol in mäfsig alkoholischer Lösung Anilin oder β-Phenylhydroxylamin, $C_6H_5.NH.OH$; ebenso konnten Nitrophenole zu Amidophenolen reducirt werden. — Die Darstellung des Phenylhydroxylamins durch Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser, über welche im vorigen Jahre berichtet wurde, ist inzwischen von E. Bamberger auf andere analoge Fälle ausgedehnt worden [1]). — A. Wohl hat übrigens auf die Darstellung dieser Körper Patente erhalten [2]). Als Reductionsmittel wird in denselben u. A. verkupferter Zinkstaub vorgeschlagen. — Die aromatischen Hydroxylamine besitzen ein energisches Reductionsvermögen und können daher als photographische Entwickler verwendet werden; aufserdem sind sie, ebenso wie das einfache Hydroxylamin, Antiseptica.

R. Meldola [3]) ist der Ansicht, dafs die Hydroxylaminderivate allgemein als erste Producte, bezw. Uebergangsglieder bei der Reduction von Nitrokörpern gebildet werden, und dafs je nach den Versuchsbedingungen die Reaction entweder hierbei stehen bleibt, oder weiter zu Azo-, Azoxyverbindungen und schliefslich zu den Aminen führt.

Bei der Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung zu Hydrazoverbindungen, behufs Gewinnung von Benzidinen verwendet A. Wohl [4]) an Stelle des ziemlich theuren und verloren gehenden Zinkstaubes fein vertheiltes Blei. Dasselbe wirkt wie Zinkstaub, wenn auch etwas träger, und kann durch Fällen mit Eisen leicht als Metallschwamm, also in unmittelber wieder verwendbarer Form zurückgewonnen werden.

O. Hinsberg und F. König [5]) theilten eine bequeme Methode zur Darstellung von o-Phenylendiamin mit, bestehend in der Einwirkung von Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge auf o-Nitranilin. — Bei dieser Gelegenheit sei gleich erwähnt, dafs nach O. N. Witt [6]) p-Phenylendiamin durch reducirende Spaltung von Amidoazobenzol mit alkoholischem Zinnchlorür, ohne Zusatz von Salzsäure, direct im freien Zustande gewonnen werden kann. — Ebenso empfiehlt E. Täuber [7]), p-Amidophenol durch Spaltung von p-Dioxyazobenzol zu bereiten:



$$HO.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.OH + H_4 = 2.C_6H_4.NH_2.OH.$$

Eingehendere Studien wurden auch wieder der elektrolytischen Reduction von Nitrokörpern gewidmet. Wie früher dargelegt [8]), entsteht dabei, je nach den Versuchsbedingungen, aus

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 245 (1895); s. auch Lumiere frères und E. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] 11, 1038. — [2]) D. R.-P. 84 138, 13. Juli 1893; 84 891, 16. Juni 1895. — [3]) Journ. chem. soc. 69, 13. — [4]) D. R.-P. 81 129, 11. Juli 1893. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2947 (1895). — [6]) D. R.-P. 80 323, 31. März 1894. — [7]) D. R.-P. 82 426, 19. Juni 1894. — [8]) Jahrb. 3, 175, 423.

Nitrobenzol Azo-, Azoxy-, Hydrazobenzol bezw. Benzidin oder Phenylhydroxylamin, welches letztere sich in das isomere p-Amidophenol umlagert.

Nach K. Elbs[1]) liefert die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in einer Lösung von Schwefelsäure und Eisessig reichlichere Mengen von Reductionsproducten als in Schwefelsäure allein. Bei dieser Art des Operirens werden Anilin und p-Amidophenol in ziemlich gleicher Menge erhalten, woraus Verfasser den Schlufs zieht, dafs nicht Phenylhydroxylamin, sondern Azoxybenzol das primäre Reductionsproduct sei.

A. Noyes und J. Dorrance[2]) haben die Reaction auf eine Anzahl von Paranitroverbindungen ausgedehnt, und sind dabei zu interessanten Ergebnissen gelangt, bezüglich derer indessen auf das Capitel Organische Chemie verwiesen werden mufs. — E. Straub[3]) machte nähere Angaben über die Ausführung der Reduction behufs Darstellung von Hydrazokörpern; er wies darauf hin, dafs die Menge des Lösungsmittels dabei von wesentlicher Bedeutung ist.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.[4]) haben zahlreiche Producte durch elektrolytische Reduction von Nitrokörpern erhalten. Das Verfahren läfst sich auch auf aromatische Nitramine ausdehnen; auch hier entstehen intermediäre Hydroxylaminderivate, die sich aber sofort in die Amidophenole umlagern; so liefert m-Nitranilin das entsprechende Diamidophenol:



Sehr bemerkenswerth ist, dafs die Reaction auch bei Körpern mit besetzter p-Stellung, welche also keine p-Amidophenole liefern können, ausführbar ist; p-Nitro- oder Nitrosoamine gehen dadurch in die entsprechenden m-Oxyaniline über:



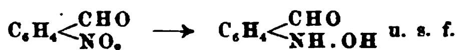
Auch Amidophenolsulfosäuren wurden auf demselben Wege aus den Sulfosäuren nitrirter Kohlenwasserstoffe erhalten:



ferner aus Nitrocarbonsäureestern die Amidophenolcarbonsäureester; aus Nitroaldehyden die entsprechenden Aldehydophenylhydroxylamine:

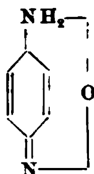
---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 472. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2349 (1895). — [3]) D. R.-P. 79731, 24. Mai 1894. — [4]) D. R.-P. 78829 v. 5. Mai 1893; 79865 v. 7. Januar 1894; 81621 v. 20. Mai 1893; 81625 v. 27. Februar 1894; 82445 v. 10. Juli 1894; 85198 v. 30. März 1895.



Zur technischen Reduction des Nitrobenzols behufs Darstellung von Anilin sei noch ein Patent der Chemischen Fabrik Grünau[1]) erwähnt, nach welchem die dabei entstehenden magnetischen Eisenverbindungen durch Elektromagnete von dem Anilin getrennt werden sollen.

O. Fischer[2]) hat in Gemeinschaft mit mehreren Schülern eine ausführliche Arbeit über aromatische Nitrosobasen veröffentlicht. Derselben sei hier nur entnommen, dafs das Nitrosoanilin, für welches Verfasser an der früher von ihm aufgestellten Constitutionsformel



festhält, durch Oxydation p-Nitranilin liefert; ferner dafs es durch salpetrige Säure zunächst in Diazoanilin (p-Amidodiazobenzol von P. Griefs[3]), bei weiterer Einwirkung in Bisdiazobenzol übergeht, und dafs es sich bei Condensationsvorgängen, welche zur Bildung von Safraninen, Indulinen u. s. w. führen, dem Chinondichlordiimid analog verhält.

Die drei isomeren Nitraniline, welche beim Nitriren des Anilins in schwefelsaurer Lösung neben einander entstehen, lassen sich nach P. Friedlaender und E. Bruns[4]) in Folge ihrer verschiedenen Basicität leicht und scharf von einander trennen: Die o-Verbindung fällt schon durch Zusatz von Eiswasser zu der sauren Lösung im freien Zustande aus; durch Soda wird dann zuerst das p- und schliefslich m-Nitranilin gefällt.

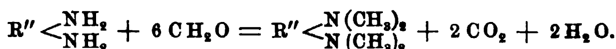
Joh. Thiele und L. H. Wheeler[5]) haben gefunden, dafs die primären Hydrazine unter dem Einflusse von Säuren einer ähnlichen Umlagerung fähig sind, wie die symmetrischen Hydrazoverbindungen; während diese dabei in die isomeren Benzidin- bezw. Semidinbasen[6]) übergehen, entstehen aus den ersteren p-Diamine:



[1]) D. R.-P. 83 560 v. 29. Januar 1895. — [2]) Liebig's Ann. 286, 145. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 607 (1884). — [4]) Ibid. 28, 1954 (1895). — [5]) Ibid. 1538 (1895). — [6]) Jahrb. 3, 443.

Während aber Hydrazoverbindungen sich schon bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur umlagern, ist es bei den primären Hydrazinen nothwendig, auf 200° zu erhitzen, wenn eine vollständige Umwandlung erreicht werden soll.

Nach W. Eschweiler[1]) reagirt überschüssiger Formaldehyd auf Diamine in der Weise, dafs zunächst Methylenverbindungen entstehen, welche dann weiter unter Bildung von Kohlensäure in die methylirten Basen übergehen:



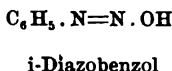
$$R'' \lt {NH_2 \atop NH_2} + 6\,CH_2O = R'' \lt {N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2} + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Die im vorigen Jahre begonnene Discussion über die Constitution der Diazo- und i-Diazokörper[2]) ist im Berichtsjahre auf experimentellem und theoretischem Boden, leider aber auch in sehr leidenschaftlichem Tone fortgesetzt worden. Beide Parteien haben im Laufe des Streites mehrfach ihre Ansichten gewechselt. Die Frage ist in dem Capitel Organische Chemie ausführlich behandelt; hier kann nur ganz kurz erwähnt werden, dafs E. Bamberger neuerdings die Formeln



$C_6H_5 . N{\equiv}N$ (OH)

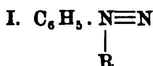
Diazobenzol[3])



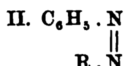
$C_6H_5 . N{=}N . OH$

i-Diazobenzol

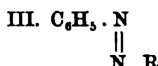
als den wahrscheinlichsten Ausdruck der Thatsachen betrachtet, während A. Hantzsch die folgenden Typen unterscheidet:



I. $C_6H_5 . N{\equiv}N$ (R)



II. $C_6H_5 . N$ = $R . N$



III. $C_6H_5 . N$ = $N . R$

Dem Typus I sollen die gewöhnlichen Diazosalze entsprechen, II und III dagegen die Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide der Diazoverbindungen, welche angeblich in zwei stereoisomeren Reihen (Syn = II, Anti = III) auftreten. — Dem gegenüber betont Bamberger wiederholt, dafs geometrische Isomerie in der Diazo- und Azoreihe zwar nicht ausgeschlossen, bisher aber noch in keinem Falle auch nur wahrscheinlich gemacht sei.

Für die Darstellung der Azofarbstoffe sind einige von E. Bamberger[4]) mitgetheilte Beobachtungen über die Kuppelung normaler Diazoverbindungen von Interesse, aus welchen hervorgeht, dafs die Farbstoffbildung auf diesem Wege sowohl durch starke Mineralsäuren als durch concentrirte Alkalien gehemmt wird.

---

[1]) D. R.-P. 80520 v. 17. Dec. 1893. — [2]) Jahrb. 4, 265, 478 ff. — [3]) Diese Formel der Diazoverbindungen wurde schon vor langer Zeit von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer aufgestellt und vertheidigt. Neuerdings ist dieselbe auch von Blomstrand wieder erörtert worden (Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 93). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 832 (1895).

Leider haben diese Untersuchungen, welche ein sehr reiches Thatsachenmaterial zu Tage förderten, auch ein schweres Opfer gekostet: beim Arbeiten mit dem als harmlos geltenden p-Nitrodiazobenzolnitrat erfolgte eine Explosion von beispielloser Heftigkeit, welche E. Bamberger[1]) zu einer sehr berechtigten Warnung veranlafst hat.

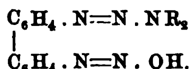
Uebrigens ist die Darstellung der i-Diazokörper und deren Umwandlung in normale Diazoverbindungen in einer ganzen Reihe von Patenten der Bad. Anilin- und Sodafabrik auf zahlreiche Verbindungen ausgedehnt worden[2]). Ueber die Verwerthung dieser Methoden in der Färberei siehe das Capitel Technologie der Spinnfasern.

E. Knövenagel hat schon vor einigen Jahren eine Methode zur Darstellung trockener Diazosalze ausgearbeitet[3]) und beschreibt nun eine ganze Anzahl von Verbindungen, welche nach derselben bereitet worden sind[4]). Beispielsweise erhält man Diazobenzolsulfat in Krystallen, wenn man eine Lösung von 15 g Anilin in 140 g Alkohol und 30 g concentrirte Schwefelsäure mit 20 g Amylnitrit versetzt und in passender Weise kühlt.

Eigenthümliche Derivate von Tetrazoverbindungen der Benzidinreihe erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst[5]) durch Vereinigung mit aliphatischen Aminen. Dieselben schliefsen sich ganz an die von Baeyer vor längerer Zeit[6]) dargestellten Verbindungen der einfachen Diazokörper an, welche nach dem Schema

$$C_6H_5 . N{=}N . OH + H . N(CH_3)_2 = C_6H_5 . N{=}N . N(CH_3)_2 + H_2O$$

entstehen. Aus der Tetrazoverbindung des Benzidins entstehen so Körper vom Typus



$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . NR_2 \\ | \\ C_6H_4 . N{=}N . OH. \end{array}$$

Dieselben zeigen ganz die Eigenschaften gewöhnlicher Diazoverbindungen: sie vereinigen sich mit aromatischen Aminen und Phenolen bezw. deren Sulfosäuren zu Azokörpern; beim Erwärmen zerfallen sie unter Stickstoffentwickelung. Die zweite Stickstoffkette zeigt dagegen eine bemerkenswerthe Beständigkeit.

P. Becker[7]) hat ferner gefunden, dafs aus den Lösungen von Tetrazosalzen auf Zusatz von schwach alkalischen Natriumthiosulfat-

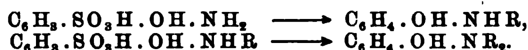
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 538 (1895). — [2]) D. R.-P. 80263 v. 25. Oct. 1893; 81134 v. 21. Jan. 1894; 81202 v. 28. Nov. 1893; 81203 v. 16. Febr. 1894; 81204 v. 6. März 1894; 81206 v. 27. April 1894; 84389 v. 18. März 1894; 84609 v. 6. Nov. 1894. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2994 (1890). — [4]) Ibid. 28, 2088 (1895). — [5]) D. R.-P. 79727 v. 11. April 1894. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 149 (1875). — [7]) D. R.-P. 80652 v. 8. März 1894; 81039 v. 8. März 1894. Diese Verbindungen sollen zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet werden.

lösungen die unterschwefligsauren Salze der betreffenden Tetrazokörper als gelbe, unlösliche und beständige Niederschläge ausgefällt werden. Das unterschwefligsaure Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodianisol bilden gelbe, amorphe Niederschläge, welche beim Kochen mit Wasser und Alkohol unter Stickstoffentwickelung zerfallen und im getrockneten Zustande beim Reiben explodiren. Mit den Azocomponenten liefern sie dieselben Farbstoffe wie die Tetrazochloride. — Ebenso werden durch Einwirkung von Tetrazochloriden des Benzidins und seiner Homologen auf die Salze der Naphtalinsulfosäuren feste Salze erhalten, welche getrocknet noch nach monatelangem Aufbewahren vollständig den Charakter einer Diazoverbindung bewahren. Auch diese Verbindungen geben mit Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren dieselben Combinationen wie die ursprünglichen Tetrazochloride.

Th. Zincke[1]) hat durch Oxydation von p-Diazobenzolsulfosäure mit Chlorkalk eine Verbindung $C_6H_4\left\{\begin{matrix}N_2O_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$ von vorläufig noch unbestimmter Constitution erhalten, welche vielleicht zu der Diazobenzolsäure[2]) in Beziehung steht. Ihre Lösung bleicht energisch Pflanzenfasern, entwickelt aber mit Salzsäure kein Chlor.

Die im vorigen Jahre erwähnten, von K. Oehler dargestellten Sulfosäuren der m-Amidophenole[3]) gehen nach einem Patente der Farbenf., vorm. Fr. Bayer u. Co.[4]) durch Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in alkalischer oder neutraler Lösung, unter Abspaltung der Sulfogruppe glatt in monoalkylirte m-Amidophenole über; geht man von den monoalkylirten m-Amidophenolsulfosäuren aus, so erhält man die dialkylirten m-Amidophenole:

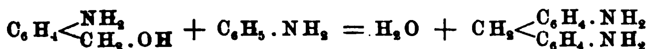


$$C_6H_3.SO_3H.OH.NH_2 \longrightarrow C_6H_4.OH.NHR,$$
$$C_6H_3.SO_3H.OH.NHR \longrightarrow C_6H_4.OH.NR_2.$$

Vor einiger Zeit haben O. und G. Fischer angegeben, dafs durch Reduction von p-Nitrobenzylacetat mit saurer Zinnchlorürlösung p-Amidobenzylalkohol erhalten wird[5]). Neuerdings hat sich aber gezeigt, dafs der unter diesem Namen beschriebene Körper in Wahrheit das Diamidodibenzylsulfid, $(C_6H_4.NH_2.CH_2)_2S$, ist, entstanden durch Einwirkung des zur Abscheidung des Zinns eingeleiteten Schwefelwasserstoffs auf den zunächst gebildeten Amidoalkohol[6]). Letzteren erhält man aber leicht durch Reduction von p-Nitrobenzylalkohol mit Zinkstaub oder Eisenoxydulhydrat. Der Körper ist — wie schon die ungewöhnliche Umsetzung mit Schwefel-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2948 (1895). — [2]) Jahrb. 3, 425; 4, 265, 480. — [3]) Jahrb. 4, 482. — [4]) D. R.-P. 82765 v. 31. Oct. 1894. — [5]) Jahrb. 1, 447 (1891). — [6]) O. und G. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 879, 1337 (1895); O. Dimroth u. J. Thiele, ibid. 914; Kalle & Co. in Biebrich a. Rh., D. R.-P. 83544 v. 10. Nov. 1894.

wasserstoff beweist — aufserordentlich reactionsfähig; mit aromatischen Aminen condensirt er sich zu Diphenylmethanderivaten



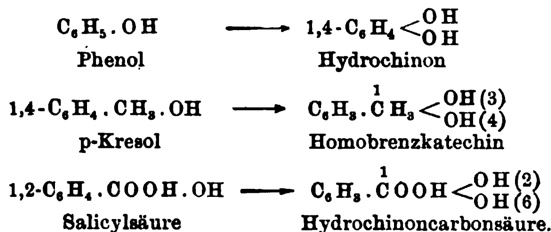
$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CH_2.OH} + C_6H_5.NH_2 = H_2O + CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.NH_2}{C_6H_4.NH_2}$$

Nach P. Schultze[1]) wird die Umsetzung von Benzalchlorid bezw. Benzotrichlorid mit Wasser zu Benzaldehyd bezw. Benzoësäure und Chlorwasserstoff bedeutend erleichtert, wenn behufs Einleitung der Reaction in dem betreffenden Chloride zuvor eine kleine Menge eines gut getrockneten Eisensalzes (z. B. Ferribenzoat) gelöst wird.

Die im vorigen Jahrgange erwähnte Methode zur Darstellung von Salicylsäure[2]) ist dadurch noch weiter verbessert worden, dafs es sich als möglich erwies, den angewandten Ueberschufs an Pottasche von 10 Thln. auf 3 Thle. für 1 Thl. Phenol zu vermindern[3]).

Brenzkatechin[4]) kann nach E. Merck durch Erhitzen von o-Brom- bezw. o-Chlorphenol mit Alkalilauge dargestellt werden.

Durch Einwirkung von Persulfaten auf Phenole mit unbesetzter p-Stellung in alkalischer Lösung und Spaltung der dabei zunächst entstehenden Esterschwefelsäuren durch Erwärmen mit Säuren erhielt die Chem. Fabrik auf Actien (E. Schering) in Berlin[5]) Hydrochinon und dessen Homologe. Ist die p-Stellung besetzt, so entstehen statt dessen entsprechende Derivate des Brenzkatechins. Die Reaction ist auch auf die Carbonsäuren der Phenole anwendbar. Sie stellt eine Einführung der Hydroxylgruppe dar, welche demnach in erster Linie in die p-Stellung, in zweiter in die o-Stellung zu einer bereits vorhandenen Hydroxylgruppe tritt, z. B.:



H. E. Armstrong und W. P. Wynne haben ihre wichtigen und umfangreichen Untersuchungen über die Substitutionsproducte des Naphtalins[6]) fortgesetzt und im letzten Jahre gröfsere Mittheilungen über die Triderivate des Naphtalins folgen lassen[7]). Aus denselben sei hier nur hervorgehoben, dafs

---

[1]) D. R.-P. 82927 v. 12. Juni 1894. — [2]) Jahrb. 4, 482. — [3]) S. Marasse, D. R.-P. 78708 v. 13. April 1894. — [4]) D. R.-P. 84828 v. 25. Jan. 1893. — [5]) D. R.-P. 81068 v. 26. April 1894; 81297 v. 3. Mai 1894; 81298 v. 3. Mai 1894. — [6]) Vgl. Jahrb. 1, 417; 3, 429. — [7]) Proc. chem. Soc. 1895, p. 78 ff. 238 ff.; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 223 ff.

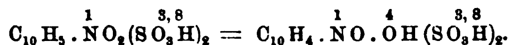
jetzt die 14 theoretisch möglichen Trichlornaphtaline rein dargestellt und charakterisirt worden sind, und dafs auch mehrere Naphtylaminsulfosäuren eingehend untersucht wurden.

J. Tscherniak[1]) hat constatirt, dafs bei der Oxydation des Naphtalins mit Permanganat neben Phtalsäure und Kohlensäure als Hauptproduct Phtalonsäure (Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure), $C_6H_4<^{CO.COOH}_{COOH}$, entsteht. Sie geht durch weitere Oxydation in Phtalsäure über.

Andere sehr merkwürdige Aufspaltungen des Naphtalinkernes sind gleichfalls in einigen Patenten mitgetheilt worden[2]). Durch Schmelzen verschiedener Naphtalin- oder Naphtol- bezw. Naphtylaminsulfosäuren mit Alkalien wurde je nach den Umständen o-Toluylsäure, 1,2-$C_6H_4.CH_3.COOH$, Oxytoluylsäure, $C_6H_3.CH_3.COOH.OH$, oder m-Kresol, $C_6H_4.CH_3.OH$, erhalten.

Zur Trennung der bei der Sulfurirung des Naphtalins entstehenden isomeren Monosulfosäuren wollen Burt, Bulton und Haywood in London und H. Fergusson in Silvertown[3]) den Umstand benutzen, dafs die β-Naphtalinsulfosäure mit verschiedenen schweren und Erdmetallen krystallinische, schwer lösliche Salze bildet, während die entsprechenden Salze der α-Säuren leichter löslich sind. Besonders wird die Ausfällung der β-Naphtalinsulfosäure in Form ihres Eisen- oder Magnesiumsalzes empfohlen.

Eine sehr merkwürdige Reaction beobachtete P. Friedlaender[4]) an der (1, 3, 8)-Nitronaphtalindisulfosäure: Dieselbe erfährt beim Kochen mit concentrirter Natronlauge unter Wanderung eines Sauerstoffatomes, bezw. intramolekularer Oxydation eine Umlagerung in die isomere (1, 4, 3, 8)-Nitrosonaphtoldisulfosäure:



$$C_{10}H_5.\overset{1}{N}O_2(\overset{3,8}{S}O_3H)_2 = C_{10}H_4.\overset{1}{N}O.\overset{4}{O}H(\overset{3,8}{S}O_3H)_2.$$

Letztere spaltet durch Behandlung mit Natriumamalgam erst eine und dann die andere Sulfogruppe ab und giebt 1,4-Amidonaphtol, $C_{10}H_6.NH_2.OH$.

Derselbe hat im Laufe einer gröfseren Arbeit über Naphtalinderivate u. A. das bisher kaum bekannte 1,3-Amidonaphtol, $C_{10}H_6.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{O}H$, dargestellt und näher untersucht[5]). Als Ausgangsmaterial diente die technisch zugängliche 1, 3, 8-Naphtylamindisulfosäure (ε), aus welcher die α-Sulfogruppe leicht abgespalten werden kann[6]); die so gewonnene (1, 3)-Naphtylaminmonosulfo-

---

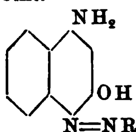
[1]) D. R.-P. 79693 v. 23. März 1894. — [2]) Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh., D. R.-P. 79028 v. 31. Oct. 1893; 81484 v. 10. Jan. 1894; Farbw. Höchst, D. R.-P. 81333 v. 15. Aug. 1893. — [3]) Engl. Pat. 4459 v. 2. März 1894; Chem. Ind. 1895, S. 296. — [4]) Ber. 28, 1535 (1895). — [5]) Ber. 28, 1946 (1895). — [6]) S. Jahrbuch 3, 429.

säure geht dann durch Schmelzen mit Aetzkali in das 1,3-Amidonaphtol über:



$$C_{10}H_5 . \overset{1}{N}H_2 (S\overset{3,8}{O_3}H)_2 \longrightarrow C_{10}H_6 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H \longrightarrow C_{10}H_6 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{3}{O}H.$$

Das 1,3-Amidonaphtol zeigt ein besonders charakterisches Verhalten gegen Diazoverbindungen, mit denen es sich zu Farbstoffen von besonders gelbem Tone vereinigt. Während aber die heteronuclearen Amidonaphtole in saurer und alkalischer Lösung verschiedene Azofarbstoffe liefern[1]), werden aus dem 1,3-Amidonapthol in beiden Fällen identische Producte erhalten; die Constitution dieser Körper dürfte, falls nicht etwa Disazofarbstoffe gebildet werden, dem Schema



entsprechen. — Durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak wird das 1,3-Amidonaphtol in 1,3-Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, übergeführt. Auch dieses giebt mit Diazoverbindungen stark gelbstichige Farbstoffe.

Wie im letzten Berichte erwähnt[2]), kann nach Fr. Reverdin und Ch. de la Harpe das α-Naphtolcarbonat vortheilhaft zur Darstellung der technisch wichtigen 1,4-Naphtolsulfosäure (Nevile und Winther) benutzt werden. Das Verfahren ist inzwischen patentirt, und überdies auf die Darstellung der 1-Naphtol-4,7- und 4,8-Disulfosäure ausgedehnt worden[3]). Aufserdem haben Fr. Reverdin und H. Kaufmann[4]) das α-Naphtolcarbonat zur Darstellung anderer Derivate benutzt, und ferner in analoger Weise auch das β-Naphtolcarbonat, sowie die Phosphate des α- und β-Naphtols untersucht. Bei der Sulfurirung des β-Naphtolcarbonats wurden anscheinend dieselben Verbindungen erhalten, welche auch bei der Sulfonirung des β-Naphtols selbst entstehen.

Von den wieder sehr zahlreichen Naphtalinpatenten seien hier noch die folgenden kurz erwähnt.

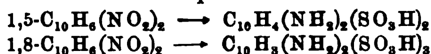
L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. Main[5]) haben die Amidonaphtoldisulfosäure $H, C_{10}H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{8}{N}H_2 . (S\overset{3,6}{O_3}H)_2$ [6]) diazotirt und darauf durch Einwirkung von Kupferchlorür (Sandmeyer'sche Reaction) in Perichlornaphtoldisulfosäure, $C_{10}H_6 . \overset{1}{O}H . \overset{8}{C}l . (S\overset{3,6}{O_3}H)_2$, übergeführt. Die mit dieser Säure erhaltenen Azofarbstoffe zeigen

[1]) S. Jahrb. 3, 451 f. — [2]) Jahrb. 4, 485 f. — [3]) Farbw. Höchst, D. R.-P. 80888 und 80889 v. 13. Juni 1894. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3049 (1895). — [5]) D. R.-P. 79055 v. 20. Dec. 1893. — [6]) Jahrb. 3, 449 f.

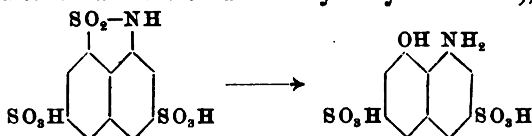
einen weit blaueren Ton, sowie erhöhte Wasch- und Lichtechtheit gegenüber den aus der entsprechenden chlorfreien Säure $C_{10}H_7 . \overset{1}{O}H(S\overset{3,6}{O_3}H)_2$ darstellbaren Producten.

Im vorigen Jahre wurde mitgetheilt, dafs diejenigen Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in α- o-Stellung zur OH- bezw. NH_2-Gruppe enthalten, diese Sulfogruppe schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren verlieren [1]). Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.[2]), haben diese Erfahrung zur technischen Darstellung von β-Naphtolsulfosäuren verwerthet; so z. B. zur Gewinnung der sogen. δ-Naphtoldisulfosäure, $C_{10}H_5 . \overset{2}{O}H(S\overset{3,7}{O_3}H)_2$, deren Reindarstellung auf anderem Wege nicht ohne Schwierigkeit gelingt.

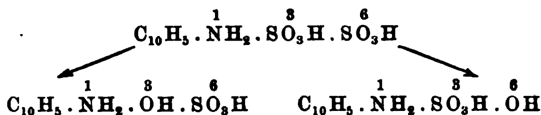
A. Fischesser u. Co.[3]) stellen Naphtylendiaminsulfosäuren dar durch Einwirkung von Sulfitlösungen auf die Dinitronaphtaline. Dabei erfolgt gleichzeitig Amidirung und Eintritt von Sulfogruppen in den Naphtalinkern[4]); die Zahl der letzteren hängt von dem angewandten Dinitronaphtalin und der Arbeitsweise ab, z. B.:



Die im vorigen Jahre [5]) besprochenen Sulfosäuren des Naphtsultams sind, wie bereits erwähnt, durch grofse Beständigkeit gegen concentrirte Alkalilaugen ausgezeichnet; durch Schmelzen mit Alkali wird aber der Sultamring gesprengt und zugleich die darin enthaltenen Sulforeste durch Hydroxyle ersetzt[6]), z. B.:



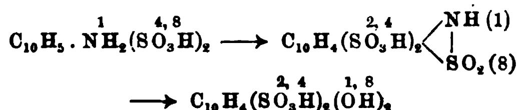
Von Interesse für den Verlauf der Umsetzungen in der Naphtalinreihe ist eine von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[7]) gemachte Beobachtung, wonach beim Verschmelzen der 1-Naphtylamin-3,6-Disulfosäure mit Alkali neben einander zwei verschiedene Amidonaphtolsulfosäuren entstehen:



1) Jahrb. 4, 484 (1894). — 2) D. R.-P. 78 569 v. 18. Aug. 1893. — 3) D. R.-P. 79 577 v. 10. März 1894. — 4) Jahrb. 4, 487. — 5) Ibid. 4, 485. — 6) Farbenfabriken Bayer, D. R.-P. 80 668 vom 21. Februar 1893. Näheres über Naphtsultamsulfosäuren findet sich in den Patenten 79 566 vom 19. Februar 1893; 84 139 vom 3. Juli 1894; 84 140 vom 7. August 1894; 84 597 vom 7. August 1894. — 7) D. R.-P. 82 676 vom 4. Februar 1894.

Beide lassen sich durch fractionirte Ausfällung mit Kochsalz trennen [1]).

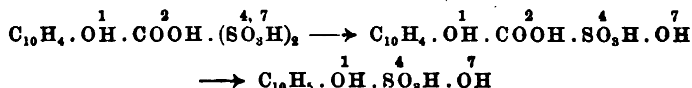
Dieselben [2]) haben die 1-Naphtylamin-4, 8-Disulfosäure durch Behandeln mit Schwefelsäure in Naphtsultam-2, 4-Disulfosäure, und diese durch Verschmelzen mit Aetznatron in 1,8-Dioxy-2, 4-Disulfosäure übergeführt:



$$C_{10}H_5 . \overset{1}{NH_2}(\overset{4,8}{SO_3H})_2 \longrightarrow C_{10}H_4(\overset{2,4}{SO_3H})_2\langle{}^{NH\,(1)}_{SO_2\,(8)} \longrightarrow C_{10}H_4(\overset{2,4}{SO_3H})_2(\overset{1,8}{OH})_2$$

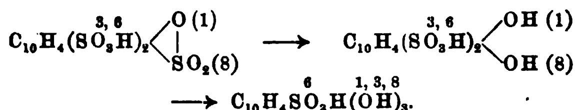
In saurer Lösung mit Chromaten behandelt, verwandelt sich die letztere schon bei gewöhnlicher Temperatur in einen sehr intensiv schwarzen Farbstoff, welcher auf Wolle fixirt werden kann [3]). Derselbe kann auch direct auf der Faser erzeugt und die Säure daher unmittelbar zum Schwarzfärben der Wolle verwandt werden.

Auf einem eigenthümlichen Wege gelangte die Baseler Chem. Fabrik Bindschedler [4]) zu der 1, 7-Dioxynaphtalin-4-Sulfosäure, nämlich durch Kalischmelze der 1-Oxy-2-Naphtoë-4, 7-Disulfosäure:



$$C_{10}H_4 . \overset{1}{OH} . \overset{2}{COOH} . (\overset{4,7}{SO_3H})_2 \longrightarrow C_{10}H_4 . \overset{1}{OH} . \overset{2}{COOH} . \overset{4}{SO_3H} . \overset{7}{OH} \longrightarrow C_{10}H_5 . \overset{1}{OH} . \overset{4}{SO_3H} . \overset{7}{OH}$$

Durch Schmelzen der Naphtsulton-3, 6-Disulfosäure mit Alkali wird, wie schon seit einigen Jahren bekannt, die sogenannte Chromotropsäure oder 1, 8-Dioxynaphtalin-3, 6-Disulfosäure erhalten [5]). Wenn man bei diesem Verfahren die Temperatur der Schmelze auf 310 bis 320° steigert, so geht die zuerst gebildete Verbindung in 1, 3, 8-Trioxynaphtalin-6-Monosulfosäure über [6]):



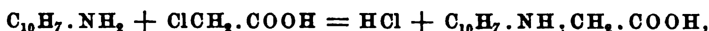
$$C_{10}H_4(\overset{3,6}{SO_3H})_2\langle{}^{O\,(1)}_{SO_2(8)} \longrightarrow C_{10}H_4(\overset{3,6}{SO_3H})_2\langle{}^{OH\,(1)}_{OH\,(8)} \longrightarrow C_{10}H_4\overset{6}{SO_3H}(\overset{1,3,8}{OH})_3.$$

Von anderen Oxy- und Amidosulfosäuren des Naphtalins seien noch kurz erwähnt: Die Naphtoresorcinsulfosäure, $C_{10}H_5 . \overset{1}{OH} . \overset{3}{OH} . \overset{5}{SO_3H}$, welche sich mit Diazobenzol zu einem gelben Farbstoffe combinirt, während ihre Isomeren rothgelbe, rothe bis blau-

[1]) S. Jahrb. 1, 422. — [2]) D. R.-P. 81 282 vom 21. Nov. 1893. — [3]) Vergl. die analogen Beobachtungen von Fr. Reverdin und Ch. de la Harpe bezügl. der o-Amidonaphtolsulfosäuren, Jahrb. 2, 466 u. 3, 430. — [4]) D. R.-P. 81 938 vom 25. November 1893; 83 965 vom 3. März 1895. — [5]) Jahrb. 1, 430; 2, 431. — [6]) Farbenf. Bayer, D. R.-P. 78 604 vom 18. August 1893.

rothe Azofarbstoffe liefern[1]); ferner die Periamidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2.\overset{8}{O}H.\overset{7}{S}O_3H$[2]), und die Dioxynaphtoësulfosäure, $C_{10}H_4(\overset{1,7}{O}H)_2.\overset{2}{C}OOH.\overset{4}{S}O_3H$[3]); letztere giebt blau fluorescirende alkalische Lösungen und vereinigt sich mit Diazosalzen zu blaustichigen Farbstoffen.

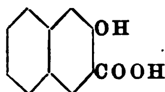
Das α- und β-Naphtylglycin, welche durch Einwirkung der Naphtylamine auf Chloressigsäure entstehen:



$$C_{10}H_7.NH_2 + ClCH_2.COOH = HCl + C_{10}H_7.NH.CH_2.COOH,$$

und welche als Materialien zur Darstellung von Azofarbstoffen[4]) und von Naphtylindigo[5]) in Vorschlag gebracht worden sind, lassen sich nach J. Wifs[6]) vortheilhaft darstellen, wenn man die in Essigsäure gelöste Base in kleinen Mengen in die kochende Chloressigsäure einträgt, so dafs diese immer im Sieden bleibt. Es soll dadurch die Bildung von Condensationsproducten fast vollständig vermieden werden, da die Salzsäure nur salzsaures Naphtylglycin bilden kann, welches sich aus der Reactionsflüssigkeit direct ausscheidet.

Vor zwei Jahren ist die β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° mehrfach Gegenstand der Bearbeitung gewesen[7]); ihre Constitution ergab sich entsprechend der Formel

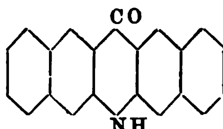


R. Möhlau[8]) hat nun diese Studien, zum Theil gemeinsam mit F. Kriebel, fortgesetzt, um neue Argumente für die Richtigkeit der obigen Formel beizubringen[9]). Er combinirte die Säure mit Diazo-α-Naphtalin zu dem Azofarbstoff $C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_5.COOH.OH$ und erhielt aus diesem durch reducirende Spaltung die 1-Amido-2-Oxy-3-Naphtoësäure, $C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{O}H.\overset{3}{C}OOH$; dieselbe Säure ist auch durch Reduction der Nitrosooxynaphtoësäure $C_{10}H_5.\overset{1}{N}O.\overset{2}{O}H.\overset{3}{C}OOH$ erhalten worden. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie Ammoniak ab und geht in die entsprechende Dioxynaphtoësäure, $C_{10}H_5.\overset{1}{O}H.\overset{2}{O}H.\overset{3}{C}OOH$, über. — Das Natriumsalz der β-Oxynaphtoësäure giebt beim Er-

---

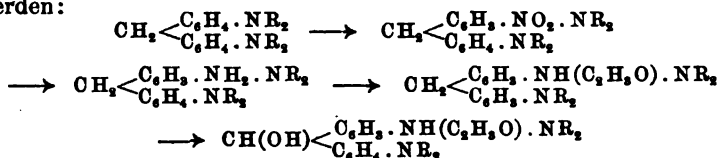
[1]) Farbenf. Bayer, D. R.-P. 85241 v. 10. Februar 1895. — [2]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 84951 v. 5. Juni 1894. — [3]) Baseler chem. Fabr. Bindschedler in Basel, D. R.-P. 84653 v. 18. Januar 1894. — [4]) Jahrb. 4, 514. — [5]) Ibid. 3, 509. — [6]) D. R.-P. 79861 v. 17. August 1893. — [7]) Jahrb. 3, 433. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3089, 3096, 3100 (1895). — [9]) Bezüglich ihrer Farbe siehe den folgenden Abschnitt.

hitzen mit Ammoniak β-Amidonaphtoësäure, $\overset{2}{C_{10}H_6}.NH_2.\overset{3}{COOH}$, aus welcher durch Elimination der Amidogruppe β-Naphtoësäure, $C_{10}H_7.COOH$, entsteht. Gelegentlich wurde die Bildung eines Dinaphtacridons



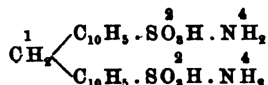
beobachtet, welches offenbar durch Condensation von Oxy- und Amidonaphtoësäure entstanden war.

Die alkylirten Diamidodiphenylmethane lassen sich nach einem Patente der Farbenf., vorm. Fr. Bayer u. Co.[1]) in Mononitroderivate überführen, und diese weiter in Amidokörper, welche acetylirt und dann zu den entsprechenden Carbinolen oxydirt werden:



Die so erhaltenen „Säurederivate von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen" — die Nitrogruppe tritt zum Methankohlenstoff in o-, also zur NR_2-Gruppe in m-Stellung — sollen zur Darstellung besonders werthvoller Rosanilinfarbstoffe dienen.

Im Gegensatze zum α- und β-Naphtylamin liefert die 1-Naphtylamin-2-Sulfosäure mit Formaldehyd glatt ein Dinaphtylmethanderivat[2])

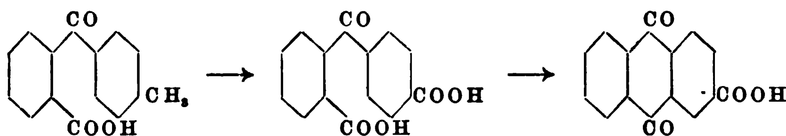


Diese Diamidodinaphtylmethandisulfosäure wird durch salpetrige Säure diazotirt und zugleich zu Hydrol oxydirt, wobei eine prachtvoll grüne Färbung auftritt; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Fluorescenz.

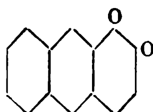
Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst[3]) haben p-Toluyl-o-Benzoësäure durch Oxydation in die entsprechende Dicarbonsäure und diese durch innere Condensation — Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150 bis 180° — in β-Anthrachinoncarbonsäure übergeführt:

---

[1]) D. R.-P. 79250 vom 27. Februar 1894. — [2]) Farbwerke Höchst, D. R.-P. 84379 v. 30. October 1894. — [3]) D. R.-P. 80407 v. 20. October 1894.

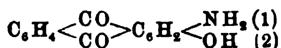


Im vorigen Jahre wurde berichtet[1]), dafs K. Lagodzinski vom 2-Oxyanthracen aus durch Nitrosiren und Amidiren ein Amidoxyanthracen erhalten habe, welches durch Oxydation ein isomeres Anthrachinon lieferte. Dasselbe erwies sich durch seine Reactionen als o-Diketon, wonach ihm eine der beiden Formeln



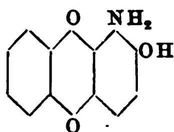


zuzuschreiben war. Die Fortsetzung der Untersuchung[2]) hat im Sinne der ersten Formel entschieden. Das bei der obigen Reactionsreihe intermediär gebildete Amidooxyanthracen giebt nämlich mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylderivat, welches durch Oxydation in die entsprechende Anthrachinonverbindung übergeht, und diese lieferte bei der Verseifung das längst bekannte und seiner Constitution nach bestimmte Alizarinamid[3])

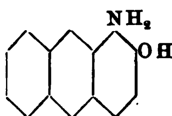


$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{NH_2\,(1)}_{OH\;\;(2)}$$

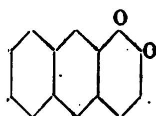
Hieraus folgt auch die Stellung 1,2 für das Amidoanthracen und das aus ihm erhaltene β-Anthrachinon; die Beziehung dieser Körper wird aus den folgenden Formeln ersichtlich:



Amidoalizarin



1,2-Amidoanthracen

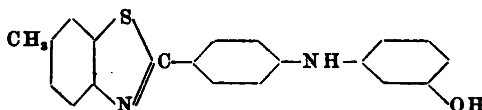


β-Anthrachinon

Neue Thiazolderivate erhielten die Farbenf., vorm. Fr. Bayer u. Co.[4]) durch Condensation von Dehydrothiotoluidin bezw. Primulin mit Resorcin. Aus ersterem wird so das m-Oxyphenyldehydrothiotoluidin

---

[1]) Jahrb. 4, 498 f. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1422 (1895). — [3]) C. Liebermann, Liebig's Ann. 183, 206 (1876). — [4]) D. R.-R. 79093 vom 25. Januar 1894.



erhalten; aus Dehydrothioxylidin und Dehydrothio-ψ-Cumidin entstehen analoge Körper.

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

Literatur. Bolley's Handbuch der chemischen Technologie, herausgegeben von Dr. C. Engler, V. Band, 6. Lieferung: Neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie III, von Dr. Richard Meyer, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. Nach langjähriger, durch die Umstände aufgezwungener Unterbrechung ist die Bearbeitung dieses, von Bolley begonnenen, von E. Kopp und später von R. Meyer fortgesetzten Werkes wieder aufgenommen worden. Die zu Anfang des Berichtsjahres erschienene 6. Lieferung behandelt die Nitroso-, Nitro-, Azo-, Hydrazon-, Di- und Triphenylmethanfarbstoffe. Ihr soll noch eine siebente folgen, durch welche das ganze Werk zum Abschlufs gebracht werden wird. — Lehrbuch der Farbenchemie von Dr. G. v. Georgievics, Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1895. Dieses Werk, welches den ersten Theil eines Lehrbuches der chemischen Technologie der Gespinnstfasern bilden soll, behandelt in 276 Textseiten die künstlichen und natürlichen organischen, sowie die wichtigsten Mineralfarbstoffe. Wie nicht anders zu erwarten, nimmt der erste dieser drei Abschnitte weitaus den breitesten Raum ein. Die Bearbeitung ist eine sorgfältige, die Darstellung sehr anschaulich und übersichtlich; besondere Anerkennung verdient die vortreffliche Ausführung der Constitutionsformeln. Die wissenschaftliche Literatur ist für die Zeit von 1887 bis 1894 am Schlusse eines jeden Capitels zusammengestellt; für die ältere Literatur ist auf die ausführlichen Werke über Theer- und Farbenchemie verwiesen. Das Buch kann für die Einführung in das weitschichtige und schwer zu übersehende Gebiet bestens empfohlen werden.

Die Lehre von den Beziehungen zwischen Färbevermögen und chemischer Constitution ist im Laufe des Berichtsjahres durch mehrfache Erfahrungen bereichert worden.

Ch. Mills [1]) erhielt im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Darstellung von Azoverbindungen aus Nitrosobenzol und aro-

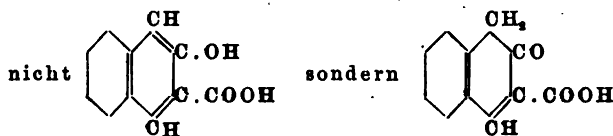
---

[1]) Journ. chem. Soc. 1895, 1, 925.

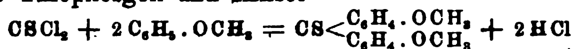
matischen Aminen[1]) u. a. das m-Amidoazobenzol, $C_6H_5 . \overset{1}{N}=N . \overset{3}{C_6H_4} . NH_2$. Dieser Körper besitzt, ebenso wie das längst bekannte p-Amidoazobenzol, eine ausgesprochen rothgelbe Farbe. Verf. erblickt hierin wohl mit Recht ein Argument gegen die von Armstrong[2]) vertheidigte Anschauung, dafs alle gefärbten Verbindungen chinoïde Structur besitzen; da Metachinone bisher unbekannt und wohl nicht existenzfähig sind, so läfst sich diese Ansicht auf ein m-Amidoazobenzol wenigstens nicht so ohne Weiteres anwenden.

Ein symmetrisches m-Diamidoazobenzol, $H_2\overset{3}{N} . C_6H_4 . \overset{1}{N}=\overset{1}{N} . \overset{3}{C_6H_4} . NH_2$ haben ferner R. Meldola und E. R. Andrews[3]) durch alkalische Reduction des m-Nitranilins erhalten. Es bildet gelbrothe Nadeln vom Schmelzp. 150 bis 151° und ist durch ein schwer lösliches Oxalat ausgezeichnet. Seine Tetrazoverbindung combinirt sich mit Phenolen und Aminen zu höheren Azofarbstoffen; dagegen ist die Base nicht fähig, sich ihrerseits mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu vereinigen.

Auf demselben Gebiete liegt eine Bemerkung von R. Möhlau[4]), welcher darauf hinweist, dafs unter den isomeren Naphtolcarbonsäuren die 2,3-Oxynaphtoësäure durch ihre gelbe Farbe auffällt. Das Gleiche gilt von ihren Salzen und Estern, in erhöhtem Mafse sogar noch von einer Anzahl ihrer Substitutionsproducte. R. Möhlau glaubt deshalb auch der 2,3-Dioxynaphtoësäure und ihren gefärbten Derivaten eine chinoïde Structur zuschreiben zu müssen, also



Ferner wurden mehrere neue Chromophore aufgefunden. L. Gattermann[5]) erhielt durch Einwirkung von Thiophosgen auf eine Anzahl von Phenoläther aromatische Thioketone, welche sich durch ausgesprochene Färbungen auszeichnen. So entsteht aus Thiophosgen und Anisol



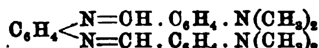
$$CSCl_2 + 2\,C_6H_5 . OCH_3 = CS<^{C_6H_4 . OCH_3}_{C_6H_4 . OCH_3} + 2\,HCl$$

ein Thioketon, welches dunkelblaue Nadeln bildet und Lösungen von intensiv blauvioletter Farbe giebt. Aehnliche Körper

[1]) S. Cap. Azofarbstoffe. — [2]) Jahrb. 2, 11, 429 (1892); 4, 500 (1894). — [3]) Journ. chem. Soc. 69, 7. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3100 (1895). — [5]) Ibid. 28, 2869 (1895).

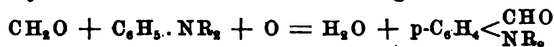
wurden mit anderen Aethern erhalten; erwähnt sei noch, dafs die halogenhaltigen Verbindungen, wie das Keton aus o-Chloranisol, $CS(C_6H_3Cl.OCH_3)_2$, eine **grüne Farbe** besitzen. — Auch die Darstellung des Thiobenzophenons, $CS<^{C_6H_5}_{C_6H_5}$, wurde versucht, und obwohl der Körper nicht rein erhalten werden konnte, so liefs sich doch feststellen, dafs er **blau** gefärbt ist. Es scheint hiernach, dafs der Thioketongruppe CS= chromophore Eigenschaften zuzuschreiben sind, was um so bemerkenswerther ist, als solche der gewöhnlichen Ketongruppe CO= fehlen [1]).

Vor zwei Jahren [2]) wurde über einen gelben, als **Rubifuscin** bezeichneten Farbstoff berichtet, welchen R. Möhlau und E. Fritzsche aus Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin erhalten und für ein Derivat des Phenylacridins erklärt hätten. Neuere Untersuchungen [3]) haben nun gezeigt, dafs diese Auffassung irrig und der Körper vielmehr eine Benzylidenverbindung aus Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd und p-Phenylendiamin ist:



$$C_6H_4<^{N=CH.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{N=CH.C_6H_4.N(CH_3)_2}$$

Das Rubifuscin zerfällt nämlich schon durch Kochen mit Wasser in die beiden genannten Componenten und kann aus ihnen auch synthetisch leicht erhalten werden. Um seine Bildung auf dem ursprünglichen Wege zu erklären, mufs man annehmen, dafs zunächst Formaldehyd (eventuell durch Zerstörung von Dimethylanilin vorübergehend gebildet) sich durch einen Oxydationsprocefs mit Dimethylanilin im Sinne der Gleichung



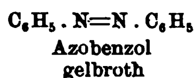
$$CH_2O + C_6H_5.NR_2 + O = H_2O + p\text{-}C_6H_4<^{CHO}_{NR_2}$$

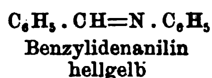
umsetzt, und der so entstehende Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd sich dann mit p-Phenylendiamin vereinigt. Sehr bemerkenswerth ist nach diesen Ergebnissen die **gelbe Färbung** des Rubifuscins. Sie ist indessen in Uebereinstimmung mit Erfahrungen, welche kurz vorher H. Weyl [4]) mitgetheilt hat, und nach denen der genannte Aldehyd ganz allgemein mit primären, aromatischen Aminen gefärbte Verbindungen liefert. Seine Lösung giebt mit salzsaurem Anilin und p-Toluidin eine grüngelbe, mit salzsaurem α-Naphtylamin eine schwach gelbe Färbung, mit salzsaurem β-Naphtylamin einen rothgelben und mit salzsaurem Benzidin einen ziegelrothen Niederschlag.

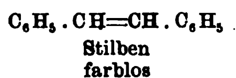
---

[1]) Das Tetramethyldiamidobenzophenon (Michler'sches Keton) besitzt freilich ein schwaches Färbevermögen (gelb). — [2]) Jahrbuch 3, 472. — [3]) F. Bender, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 109 (1895); R. Möhlau und A. Neubert, ibid. 324 (1895). — [4]) Ibid. 27, 3317 (1894).

Demnach müssen der Benzylidengruppe unter Umständen chromophore Eigenschaften zugeschrieben werden, und R. Möhlau stellt in dieser Hinsicht die folgenden Körper zusammen:

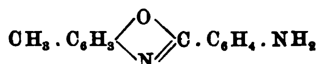




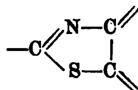
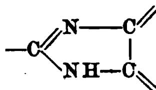
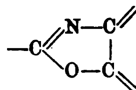


Wie gleichfalls vor zwei Jahren [1]) mitgetheilt wurde, haben E. Lellmann und R. Hailer gezeigt, dafs in den vom Dehydrothiotoluidin sich ableitenden Azofarbstoffen der Schwefel durch die Imidgruppe ersetzt werden kann und dafs auch dann noch substantive Baumwollfarbstoffe erhalten werden. In einer neueren, erst nach dem Tode Lellmann's publicirten Arbeit [2]) wird nun gezeigt, dafs in gleicher Weise, unbeschadet des tinctoriellen Effectes, auch der Sauerstoff die Rolle des Schwefels übernehmen kann.

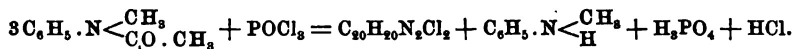
Das p- sowie das m-Amidobenzenyl-o-Amido-p-Kresol



geben diazotirt mit β-Naphtol und mit R-Salz rothe, säurebeständige, substantive Baumwollfarbstoffe. Demnach haben wir jetzt die drei analogen chromophoren Ringe:

Ueber eine neue Reihe von Farbstoffen berichtete C. Friedel [3]). Werden 30 g Methylacetanilid, $C_6H_5 . N . CH_3 . COCH_3$, mit 18 g Phosphoroxychlorid auf 120° erwärmt, so entweicht Chlorwasserstoff und es entsteht ein fuchsinrother Farbstoff, welcher nach passender Reinigung aus Alkohol in kleinen Nadeln mit blauem Flächenschimmer erhalten wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$; als Nebenproduct der Reaction wurde Methylanilin nachgewiesen. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:



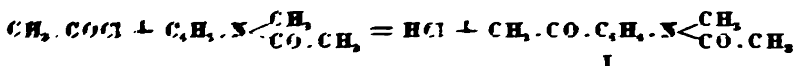
$$3\,C_6H_5 . N{<}^{CH_3}_{CO . CH_3} + POCl_3 = C_{20}H_{20}N_2Cl_2 + C_6H_5 . N{<}^{CH_3}_{H} + H_3PO_4 + HCl.$$

Die Menge der bei der Reaction entweichenden Chlorwasserstoffsäure stimmt mit diesem Ausdrucke. — Der Mechanismus der Umsetzung wird folgendermafsen erklärt: Der Chlorwasserstoff, welcher durch die entwässernde Wirkung des Phosphoroxychlorides

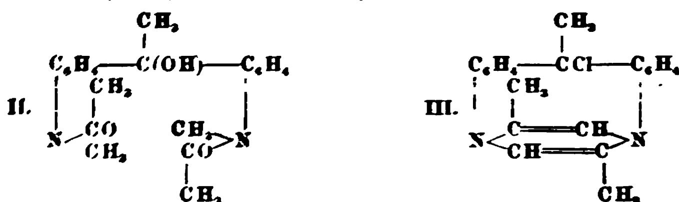
---

[1]) Jahrb. 3, 436. — [2]) E. Lellmann und L. Ebel, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1127 (1895). — [3]) Bull. soc. chim. 11, 1028.

entwickelt wird, spaltet 1 Mol. Methylacetanilid unter Bildung von Methylanilin und Acetylchlorid. Dieses reagirt auf ein zweites Molekül Methylacetanilid, wodurch Acetylmethylacetanilid entsteht:



Dieser Ketonkörper condensirt sich mit einem dritten Molekül Methylacetanilid und bildet ein Carbinolderivat des Methyldiphenylmethans (II); letzteres tauscht dann seine OH-Gruppe gegen Chlor aus, während gleichzeitig die Sauerstoffatome beider Acetylgruppen auf die Methylgruppen wirken (III):



Zur Bildung des Farbstoffes $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$ lagert sich noch 1 Mol. HCl an eines der beiden Stickstoffatome des Körpers III. Durch einen Ueberschufs an Salzsäure wird der Farbstoff in das saure Salz $C_{20}H_{19}N_2Cl.2HCl$ übergeführt, welches beim Abdampfen der Lösung in blafsgelben Krystallen zurückbleibt. Die Rosafarbe verdünnter Lösungen des Farbstoffes wird schon durch Kohlensäure zum Verschwinden gebracht. — Auch die Salze der Benzoësäure, Salpetersäure, Essigsäure sind krystallisirbar und haben Farbstoffcharakter. — Mit Natriumsulfit setzt sich der Farbstoff zu der krystallinischen Verbindung $C_{20}H_{20}N_2SO_3$ um. Diese wird durch Kochen mit Salzsäure zersetzt; aus der Lösung fällen dann Alkalien das Oxyd $(C_{20}H_{19}N_2)_2O$, welches aus Alkohol in kleinen rothgelben Prismen mit 4 Mol. Wasser krystallisirt. — Durch Destillation mit Zinkstaub giebt der Farbstoff eine nach Pyridin riechende flüssige Base, $C_{20}H_{24}N_2$ oder $C_{20}H_{22}N_2$.

Ueber die **Theorie der Beizenfarbstoffe** hat A. **Bernthsen** in der Heidelberger chemischen Gesellschaft einige Bemerkungen gemacht, welche sich hauptsächlich mit der Frage beschäftigen, ob ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom und ein benachbartes Hydroxyl, also die Gruppe $<^{O}_{OH}$, Farbstoffen den Charakter von Beizenfarbstoffen zu geben vermag. Nach der sehr fragmentarischen Wiedergabe seines Vortrages [1]) kam er zu dem Schlusse, dafs es in solchen Fällen wohl richtiger sei, an Stelle der erwähnten

[1]) Chem.-Ztg. 19, 38.

Gruppe zwei wirkliche, in O-Stellung befindliche Hydroxyle anzunehmen. — Eine geschichtliche Skizze der künstlichen Beizenfarbstoffe hat R. Nietzki gegeben [1]).

Sehr interessante neue Thatsachen über Lackbildung theilte C. O. Weber [2]) mit. Danach kann Albumin sich lackbildend mit der Sulfo- oder Amidogruppe der Farbstoffe vereinigen, ebenso mit der Hydroxylgruppe der Eosinkörper; nicht aber mit der o-Dihydroxylgruppe des Alizarins. Näheres hierüber in dem Capitel Spinnfasern. Angaben über die Lichtbeständigkeit von Theerfarbstoffen machte A. P. Laurie [3]).

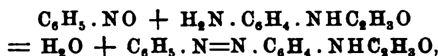
Nitro- und Nitrosofarbstoffe.

Ueber die vor zwei Jahren von O. Fischer und E. Hepp durch Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure erhaltene p-Dinitrosostilbendisulfosäure [4]), $NO.SO_3H.C_6H_3.CH = CH.C_6H_3.SO_3H.NO$, ist zwischen F. Bender und den Genannten eine kurze Discussion geführt worden [5]), welche die Aufrechterhaltung der Fischer-Hepp'schen Anschauung über die Natur des Körpers ergab. Die Darstellung desselben ist inzwischen patentirt worden [6]).

Ein Seide und Wolle in saurem Bade gelb bis röthlichbraun färbender „Nitrofarbstoff" soll nach H. A. Frash [7]) durch Nitriren von Mineralölen oder von deren Raffinationsrückständen erhalten werden können.

Azofarbstoffe.

Wie schon oben S. 426 f. erwähnt, hat Ch. Mills [8]) durch Umsetzung von Nitrosobenzol mit Aminen eine Anzahl neuer Azoverbindungen erhalten. Dabei zeigte sich, dafs nur Amine von geringer Basicität mit Nitrosobenzol glatt reagiren. So gaben m- und p-Phenylendiamin sehr schlechte Ausbeuten an Azoverbindungen, ihre Monoacetylderivate aber sehr gute. Aus Monoacet-m-phenylendiamin erhält man das Acetyl-m-Amidoazobenzol:

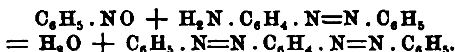


$$C_6H_5.NO + H_2N.C_6H_4.NHC_2H_3O$$
$$= H_2O + C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NHC_2H_3O,$$

welches dann durch Abspaltung der Acetylgruppe das schon oben erwähnte m-Amidoazobenzol liefert. In analoger Weise wurde

[1]) Chem. Ind. 1895, S. 76; s. dazu die Bemerkungen von F. V. Kallab, ibid. 1895, S. 215. — [2]) Lehne's Färberztg. 1894/95, S. 113, 131. — [3]) Chem.-Ztg. 19, 457. — [4]) Jahrb. 3, 439. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 422, 2281 (1895). — [6]) Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh., D. R.-P. 79241 vom 29. Nov. 1892. Nach P. Friedlaender (Chem.-Ztg. 19, 1116) ist das als Directgelb in den Handel gebrachte Product indessen kein einheitlicher Körper. — [7]) D. R.-P. 84626 vom 26. Mai 1893. — [8]) Journ. chem. Soc. 1895, 1, 925.

eine ganze Anzahl von Azokörpern dargestellt, von denen hier nur noch das „Di-p-Diphenyldisazophenylen" erwähnt sei, welches aus Nitrosobenzol und Amidoazobenzol entsteht:

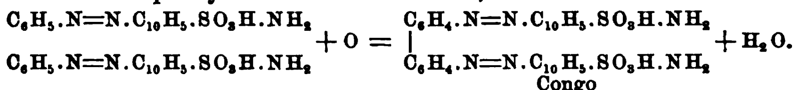


$$C_6H_5.NO + H_2N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_5$$
$$= H_2O + C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_5.$$

Phenylhydrazin reagirt auf Nitrosobenzol unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Azobenzol.

Symmetrisch constituirte tertiäre Diamidoazoverbindungen, die sogenannten Azyline, haben vor längerer Zeit E. Lippmann und F. Fleifsner[1]) durch anhaltende Einwirkung von Stickoxyd auf dialkylirte Amine erhalten, z. B. $(CH_3)_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ aus Dimethylanilin. Nach derselben Methode hat P. Cohn[2]) aus dialkylirten α-Naphtylaminen, $C_{10}H_7.NR_2$, die entsprechenden Tetraalkyldiamidoazonaphtaline, $R_2N.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6.NR_2$, dargestellt. Die Tetramethylverbindung bildet braunrothe, dichroitische Krystalle; die Aethylverbindung rothgelbe, rhombische Tafeln u. s. f.

Eine interessante neue Bildungsweise von Benzidinfarbstoffen hat A. Bernthsen[3]) mitgetheilt: sie besteht in der Oxydation einfacher Azokörper, wobei die Benzolkerne von 2 Mol. zu einem Diphenylreste zusammentreten, z. B.:



$$\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2 \\ C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2 \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Congo

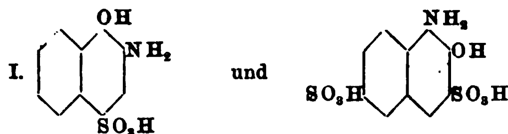
Um die Reaction herbeizuführen, werden die einfachen Azokörper in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit geeigneten Oxydationsmitteln, z. B. Braunstein, behandelt. Durch Verändern der Ausgangsproducte kann eine sehr grofse Mannigfaltigkeit erzielt werden; durch Verknüpfung von zwei verschiedenen Farbstoffmolekülen entstehen unsymmetrische Benzidinfarbstoffe u. s. f.

W. Vaubel[4]) erörterte die bekannten, bei der Bildung von Azofarbstoffen stattfindenden Gesetzmäfsigkeiten und wies auf deren Analogie mit den bei der Bromirung aromatischer Verbindungen beobachteten Erscheinungen hin.

Das Verhalten der verschiedenen Amidonaphtolsulfosäuren bezüglich der Bildung von Azofarbstoffen hat Bülow einer eingehenden Besprechung unterworfen[5]). Er theilt diese Verbindungen in drei Classen. Als Vertreter der ersten Gruppe werden die beiden Körper

---

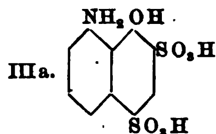
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2136 (1880); 15, 2136 (1882); 16, 1415, 2768 (1883). — [2]) Monatsh. f. Chem. 16, 798. — [3]) Chem.-Ztg. 19, 2167. — Bad. Anilin- u. Sodafabrik., D. R.-P. 84893 vom 27. März 1895. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 284. — [5]) Chem. Gesellsch. zu Heidelberg, Chem.-Ztg. 19, 1011.



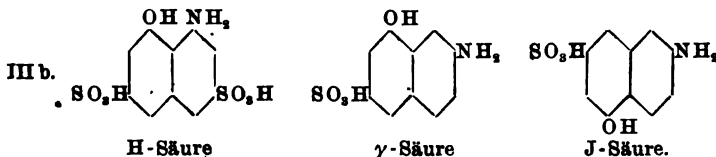
angeführt. Diese lassen sich unter gewöhnlichen Bedingungen überhaupt nicht kuppeln. — In die zweite Gruppe gehören solche Verbindungen, welche sich nur unter besonderen Umständen zu Monoazofarbstoffen combiniren lassen. Dahin gehören



Diese lassen sich am sichersten in neutraler Lösung combiniren. — Die Körper der dritten Gruppe kuppeln ohne Schwierigkeit unter den allgemein üblichen Bedingungen. Sie zerfallen in zwei Unterabtheilungen IIIa. und IIIb.:

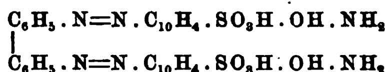


Diese combinirt sich alkalisch, neutral und sauer fast mit derselben Leichtigkeit und giebt dabei stets dieselben Producte:



H-Säure γ-Säure J-Säure.

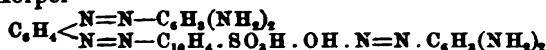
Die Körper der Gruppe IIIb. lassen sich ebenso leicht zusammenlegen, geben aber zwei verschiedene Farbstoffreihen, je nachdem man sauer oder alkalisch kuppelt. Unter den mittelst dieser Körper darstellbaren Producten wird besonders das Oxaminviolett hervorgehoben, welches aus Benzidin und 2 Mol. J-Säure in alkalischer Lösung erhalten wird:



$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3H . OH . NH_2 \\ | \\ C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3H . OH . NH_2 \end{array}$$

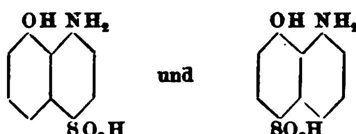
Es färbt an sich blauviolett; auf der Faser läfst es sich diazotiren und mit den verschiedensten Componenten zu blauen bis blauschwarzen Farbstoffen combiniren. — Aehnliche Combinationen können natürlich in sehr mannigfaltiger Weise hergestellt werden; der mittelst

p-Phenylendiamin einerseits, J-Säure und m-Phenylen andererseits erzeugte Körper



färbt Baumwolle in kräftig schwarzen Tönen und zeigt schon bei Anwesenheit nur einer Sulfogruppe genügende Löslichkeit.

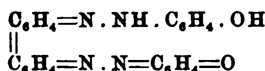
Die Säuren



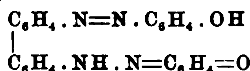
zeigen ein derartig energisches Kuppelungsbestreben, dafs gewöhnlich neben den rothgefärbten Monoazofarbstoffen nicht unbeträchtliche Mengen primärer blauer Disazofarbstoffe entstehen. Die Bildung solcher Producte kann nur vermieden werden, wenn man einen ungewöhnlich grofsen Ueberschufs an Säuren, eventuell sogar von freier Mineralsäure hinzufügt. Bei Combination in alkalischer Lösung erfolgt die Bildung eines primären Disazofarbstoffes des Typus



Anknüpfend an die im vorigen Jahre mitgetheilten Beobachtungen von R. Meyer und J. Schäfer über die Aetherbildung gewisser Oxydisazofarbstoffe [1]) hat H. Erdmann [2]) die Vermuthung ausgesprochen, dafs diese Körper eine unsymmetrische Constitution besitzen, z. B. das Product aus Benzidin und Phenol:



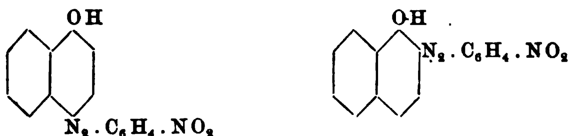
Diese Formel trägt dem Umstande Rechnung, dafs die betreffenden Körper bei der Alkylirung unter gewöhnlichen Umständen nur Monoäther liefern, sich also wie einatomige Phenole verhalten. Immerhin erscheint die Annahme chinoïder Bindung innerhalb des Diphenylrestes mindestens ungewöhnlich und es genügt vielleicht die einfachere Hypothese, dafs die Moleküle einen chinoïden und einen gewöhnlichen Phenolrest enthalten, bezw. zur Hälfte wahre Azo-, zur anderen Hälfte Hydrazonnatur besitzen:



[1]) Jahrb. 4, 505. — [2]) Chem. Ind. 1896. S. 6.

Die eigenartigen Isomerieerscheinungen auf dem Gebiete der Diazokörper, welche in der letzten Zeit so lebhaft studirt und discutirt wurden, regten die Frage an, ob die Verschiedenheit von Diazo- und i-Diazokörpern bei der Umwandlung in Azofarbstoffe, Diazoamidoverbindungen und dergleichen erhalten bleibt. E. Bamberger[1]) hat diese Frage einer Prüfung unterworfen und sie auf Grund umfassender Versuche mit Nein beantwortet. So wurde beispielsweise aus diazotirtem p-Nitranilin einerseits und p-Nitro-i-Diazobenzolhydrat andererseits mit α-Naphtylamin der Körper $C_6H_4.NO_2.N_2.C_{10}H_6.NH_2$ beide Male mit den gleichen Eigenschaften erhalten. Ebenso lieferte die Combination der beiden isomeren Diazokörper mit Dimethylanilin, mit Diäthylanilin, mit o-Toluidin u. s. f. jedes Mal identische Producte.

Dagegen entsteht bei der Einwirkung von α-Naphtol sowohl auf normales wie auf i-p-Nitrodiazobenzol ein Gemisch zweier gleich zusammengesetzter, in ihren Eigenschaften sehr von einander verschiedener Farbstoffe. Die nähere Untersuchung[2]) hat ergeben, dafs es sich hier um Stellungsisomerie handelt: im einen Falle tritt der Diazorest in die p-, im anderen Falle in die o-Stellung:



Der p-Körper bildet dunkelrothe, bronzeglänzende, bei 244 bis 245° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen; die o-Verbindung dagegen braunrothe Nadeln von grasgrünem Oberflächenschimmer und dem Schmelzpunkte 215 bis 216°; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich im ersten Momente grün, dann aber grünlich braunroth. Diese letztere Färbung scheint für die Orthoazofarbstoffe des α-Naphtols charakteristisch zu sein.

Es entstehen also bemerkenswerther Weise bei diesen Reactionen bei freier Parastelle neben den normalen Paraazokörpern auch die Orthoverbindungen. Während sich aber die der o-Reihe angehörigen β-Naphtolfarbstoffe von den p-Derivaten des α-Naphtols durch ihre Unlöslichkeit in wässerigen Alkalien unterscheiden, bedingt die Stellungsisomerie der o- und p-Derivate des α-Naphtols keinen so tiefgreifenden Unterschied: beide sind in wässerigen Laugen löslich, und geringe Unterschiede bestehen nur insofern, als die der o-Reihe angehörigen Farbsalze ein wenig leichter durch reines Wasser zerlegbar erscheinen als die Isomeren. Bamberger

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 837 (1895). — [2]) A. Hantzsch, ibid. 28, 1124 (1895); E. Bamberger u. Fr. Meimberg, ibid. 1887.

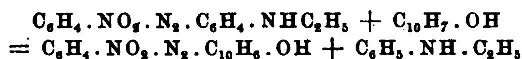
knüpft an diese Thatsache die Bemerkung, dafs es fraglich ist, ob die Alkaliunlöslichkeit der β-Naphtolfarbstoffe auf die o-Stellung der Substituenten zurückgeführt werden mufs; er weist zugleich darauf hin, dafs auch das der o-Reihe angehörige Benzolazo-p-kresol in wässerigem Alkali löslich ist[1]).

Demnach kennt man bisher bei Azofarbstoffen nur Stellungsisomerie; die vor zwei Jahren von J. T. Hewitt[2]) angegebene Isomerie des o-Chlorbenzolazophenols hat sich bei wiederholter Prüfung als irrig erwiesen[3]).

Aus der oben citirten gröfseren Arbeit von Bamberger und Meimberg ist noch weiter das Folgende zu erwähnen.

In technischen Kreisen ist die Meinung verbreitet, dafs Dialkyl-o-Toluidine unfähig seien, sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen zu vereinigen[4]). Dem gegenüber haben die Verfasser mit p-Nitrodiazobenzolchlorid und den genannten Basen glatt die entsprechenden Farbstoffe $C_6H_4.NO_2.N_2.C_6H_3.\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{NR_2}$ erhalten. Die Ansicht von der Kuppelungsunfähigkeit der dialkylirten o-Toluidine entbehrt also jedenfalls der allgemeinen Gültigkeit.

Ferner haben die Genannten eine sehr interessante Umsetzung zwischen Azofarbstoffen einerseits und Naphtolen, Aminen und dergleichen andererseits beobachtet. Dieselbe wird beispielsweise durch die Gleichung



$$C_6H_4.NO_2.N_2.C_6H_4.NHC_2H_5 + C_{10}H_7.OH$$
$$= C_6H_4.NO_2.N_2.C_{10}H_6.OH + C_6H_5.NH.C_2H_5$$

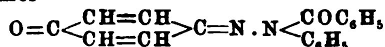
veranschaulicht. Hierbei wird also der Rest eines secundären Amins in dem Molekül des Azofarbstoffes durch den des Naphtols ersetzt. Die Reaction, welche sich in kalter essigsaurer Lösung vollzieht, hat den Charakter der Massenwirkung[5]); sie ist übrigens durchaus keine allgemeine.

Schliefslich werden noch einige Beobachtungen über Entstehung von Disazofarbstoffen mitgetheilt, durch welche die Angaben früherer Experimentatoren berichtigt bezw. ergänzt werden. Es wurde constatirt, dafs diese Verbindungen oft bei der Darstellung der Monoazokörper in recht beträchtlicher Menge als Nebenproducte auftreten; beispielsweise das Bisphenylazo-α-Naphtol, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_5.OH.N_2.C_6H_5$, bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische α-Naphtollösung zu etwa 33 Proc. Der

[1]) Vergl. Jahrb. 1, 432 ff.; 2, 432 ff.; 3, 443. — [2]) Ibid. 3, 442. — [3]) J. T. Hewitt, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 799 (1895). — [4]) A. Weinberg, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1611 (1892). — [5]) Man wird dabei an die Umsetzungen bei der Bildung von Azofarbstoffen erinnert, welche P. Griefs sowie Nölting und Grandmougin beobachtet haben (Jahrb. 1, 438 ff.).

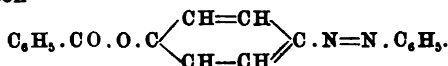
Diazofarbstoff ist, im Gegensatze zu der Monoverbindung, in Alkali unlöslich. Aehnliches wurde auch in anderen Fällen beobachtet.

Die Frage, ob die Oxyazokörper diejenige Constitution besitzen, welche ihr Name ausdrückt, oder ob sie als Hydrazone aufzufassen sind, ist auch im abgelaufenen Jahre wieder experimentell bearbeitet worden. W. Mc. Pherson [1]) hat auf Veranlassung von J. U. Nef die Einwirkung des unsymmetrischen Benzoylphenylhydrazins auf Benzochinon studirt und erhielt eine gelbe, krystallinische, bei 171° schmelzende Verbindung, welcher nach ihrer Bildung die Formel



zu ertheilen ist. Ein gleich zusammengesetzter Körper wurde nun schon vor längerer Zeit von Tschirwinsky [2]) durch Benzoyliren von gewöhnlichem p-Oxyazobenzol dargestellt; er schmilzt bei 136° und ist also von dem vorigen verschieden. Wäre das Oxyazobenzol ein Hydrazon, so müfsten offenbar beide Körper identisch sein.

Verf. schliefst hieraus, dafs dem Oxyazobenzol die Formel eines wahren Azokörpers zukommt, und formulirt sein Benzolyderivat demnach



Es werden nun diese und die früher bekannt gewordenen Thatsachen [3]), insbesondere die Versuche von H. Goldschmidt eingehender erörtert und zuletzt die auch in diesen Berichten bevorzugte Auffassung als die wahrscheinlichste hingestellt, dafs die alkalilöslichen p-Azofarbstoffe als wahre Azokörper, die alkaliunlöslichen o-Körper, insbesondere die Derivate des β-Naphtols bezw. des β-Naphtochinons, aber als Chinonderivate zu betrachten seien.

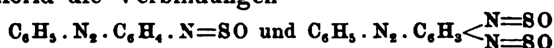
Noch sei die bemerkenswerthe Thatsache erwähnt, dafs die aus Chinon und Benzoylphenylhydrazin entstehende Verbindung durch concentrirte Schwefelsäure oder alkoholisches Kali glatt in Benzoësäure und p-Oxyazobenzol gespalten wird, was bei Annahme obiger Formel einen Bindungswechsel voraussetzt.

Auch R. Meldola [4]) hat seine auf dieselbe Frage bezüglichen Spaltungsversuche in Gemeinschaft mit E. Hanes fortgesetzt [5]). Aber die Ergebnisse waren ebenso wie die früheren nicht entscheidend. Dagegen wurde constatirt, dafs der Aethyläther der aus β-Naphtochinon und Phenylhydrazin entstehenden Verbindung bei energischer Behandlung mit Salpetersäure Trinitronaphtol-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2414 (1895); vergl. auch Capitel Organische Chemie. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 561 (1873). — [3]) Vergl. Jahrb. 1, 432 ff. — [4]) Journ. chem. Soc. 1, 834 (1894). — [5]) Vergl. Jahrb. 3, 443.

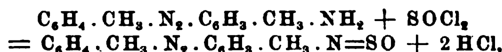
äthyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_3.OC_2H_5$, giebt, und hieraus geschlossen, dafs die genannte Verbindung ein wahrer Azokörper sei. Analoge Beobachtungen und Schlufsfolgerungen wurden früher schon für das Benzolazo-β-Naphtol mitgetheilt [1]). Hiernach wären auch die o-Azoderivate des Naphtalins wirkliche Azoverbindungen, was man auf Grund der angeführten Thatsachen doch wohl nicht ohne Weiteres als bewiesen annehmen wird.

A. Michaelis hat die von ihm entdeckte Umsetzung von Thionylchlorid mit primären Aminen [2]) für die Beurtheilung der Constitution von o-Amidoazoverbindungen herangezogen. Schon früher [3]) hatte er aus Amido- und Diamidoazobenzol mittelst Thionylchlorid die Verbindungen



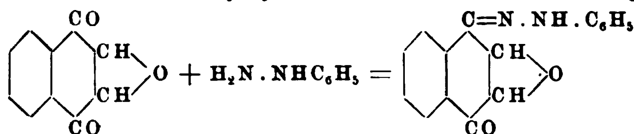
erhalten. Ersteres bildet rothviolette, letzteres rothe Nadeln. — Die Reaction wurde nun neuerdings [4]) auf die Amidoazoderivate des o- und p-Toluidins und diejenigen der beiden Naphtylamine ausgedehnt. Es ergab sich dabei, dafs die p-Amidoazokörper leicht beständige Thionylamine geben; das aus p-Toluidin entstehende $C_6H_4.\overset{4}{C}H_3.\overset{1}{N}_2.C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2$ dagegen reagirt zwar auch im gleichen Sinne, aber schwieriger, und die entstehende Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen. Die Azoderivate des β-Naphtylamins, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH_2$, aber liefern nur Spuren einer Thionylverbindung.

Die Bildung eines Thionylamins aus dem o-Amidoazotoluol betrachtet Michaelis als ein Argument für die Auffassung dieses Körpers als wahre Azoverbindung. In der That macht seine Bildung



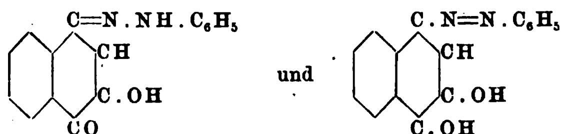
wenn dieser Azokörper die Formel eines Hydrazons besitzt, die Annahme einer Umlagerung nöthig.

Endlich hat auch Th. Zincke die Frage bei Gelegenheit einer mit P. Wiegand ausgeführten Untersuchung über das 1,4-Diketotetrahydronaphtylenoxyd gestreift [5]). Dieser Körper condensirt sich mit Phenylhydrazin im Sinne der Gleichung

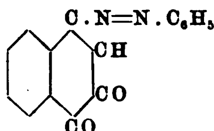


[1]) Journ. chem. Soc. 1, 603 (1889); Ber. d. d. chem. Ges. 22, Ref. 749. — [2]) Vgl. Jahrb. 3, 226. — [3]) Liebig's Ann. 274, 250 (1893). — [4]) A. Michaelis und G. Erdmann, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2192 (1895). — [5]) Liebig's Ann. 286, 58; s. auch unter Chinonimidfarbstoffe.

Die erhaltene Verbindung ist aber alkalilöslich und es werden deshalb die beiden folgenden Formeln discutirt:



Die letztere Formel läfst den Körper als Azoderivat des 1,2-Dioxynaphtalins (β-Naphtohydrochinon) erscheinen, aus welchem er auch leicht durch Combination mit Diazobenzolchlorid erhalten werden kann [1]). Für sie wird noch geltend gemacht, dafs die Verbindung sich in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft zu dem Chinon

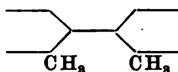


oxydirt; zu Gunsten der Hydrazonformel dagegen wird auf das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid verwiesen, welches ein Mono- und ein Diacetat liefert, während von einer Dioxyverbindung unter diesen Verhältnissen nur ein Diacetat erwartet wurde. Ein Versuch, die Frage durch Spaltung des Diacetates zu entscheiden, fiel negativ aus.

P. Jacobson hat seine umfassenden Untersuchungen über die Reduction der Azokörper [2]) erweitert und ergänzt, zugleich auch in ihren Einzelheiten ausführlicher publicirt [3]). Von den neueren Ergebnissen sei hier Folgendes kurz erwähnt. Wie sich gezeigt hat, wird bei der Semidin-Umlagerung das Zustandekommen des Complexes



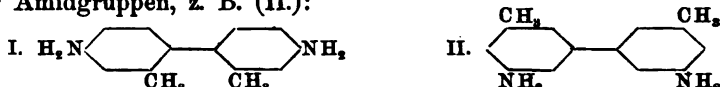
vermieden. Es erschien deshalb nicht unwahrscheinlich, dafs auch die Diphenylumlagerung durch einen Widerstand gegen die Bildung des ähnlichen Complexes



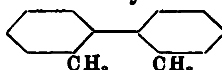
modificirt würde. Hierfür schien einigermafsen der Umstand zu sprechen, dafs erfahrungsgemäfs die als m-substituirte Benzidine

[1]) Azoderivate des 1,2-Dioxynaphtalins wurden schon vor mehreren Jahren von O. N. Witt dargestellt (vergl. Jahrb. 1, 420). — [2]) Vergl. Jahrb. 2, 432 ff.; 3, 443 ff.; 4, 504. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2541 (1895); Liebig's Ann. 287, 97.

aufgefafsten Basen bei der Diazotirung und Kuppelung Farbstoffe liefern, welche zur Pflanzenfaser keine Affinität zeigen [1]). Es war deshalb denkbar, dafs dem sogenannten m-Tolidin nicht die ihm bisher zugeschriebene Formel eines wahren Benzidins (I.) zukomme, sondern vielmehr eine Formel mit nicht benzidinartiger Stellung der Amidgruppen, z. B. (II.):



Der Versuch hat indessen gegen II. entschieden: durch Elimination der Amidgruppen wurde der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff erhalten, welcher sich als σ-Ditolyl

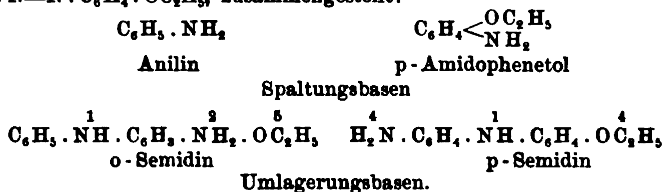


erwies. Mit diesem Ergebnisse sind mehrere Formeln des m-Diamidoditolyls vereinbar, von denen aber die obige Formel I. die wahrscheinlichste ist.

Die bisher angenommene Regel, dafs bei Hydrazoverbindungen mit unbesetzter Parastellung die Umlagerung der Hauptsache nach im Sinne der Benzidinbildung verläuft, ist also durch diese Versuche nicht widerlegt worden. Das Unvermögen der aus dem m-Tolidin erhaltenen Disazofarbstoffe, sich mit der Pflanzenfaser direct zu vereinigen, ist daher wohl auf die Stellung der Methylgruppen zurückzuführen.

In der oben citirten Annalenabhandlung ist das umfassende experimentelle Material über die bereits früher veröffentlichten Ergebnisse der Reduction von Azophenoläthern ausführlicher mitgetheilt und eingehend discutirt. Auf den specielleren Inhalt dieser reichhaltigen Arbeit kann hier nur verwiesen werden. Hervorgehoben sei aber, dafs in allen Fällen z. Th. Umlagerung, z. Th. Spaltung erfolgte [2]). Die „Umlagerungsbasen“ waren stets entweder Derivate des o- oder des p-Amidodiphenylamins — o- bezw. p-Semidine; in keinem einzigen Falle wurde aber als Product der Reduction eine Diphenylbase aufgefunden [3]). Hier-

[1]) Vergl. Jahrb. 1, 426. — [2]) Ibid. 3, 444. — [3]) Zur Orientirung seien hier noch einmal die Reductionsproducte des Benzolazophenetols, $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . OC_2H_5$, zusammengestellt:



nach sind einige frühere Angaben zu berichtigen, nach welchen in analogen Fällen angeblich wahre Benzidine entstanden sein sollten. Die Regel, daſs nur p-Diamidodiphenylbasen durch Diazotiren und Kuppeln substantive Baumwollfarbstoffe zu liefern vermögen, ist durch diese Erfahrungen zwar nicht umgestoſsen, wohl aber ist ein Theil des zu ihrer Begründung herbeigeschafften Beweismaterials beseitigt: denn mehrere der Basen, welche in dieser Hinsicht negative Resultate geben, sind eben überhaupt keine Diphenyl-, sondern Semidinbasen.

Die Versuche wurden aber nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verfolgt, und zwar unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen. Dabei ergaben sich zwei bemerkenswerthe Gesetzmäſsigkeiten, welche in folgenden Sätzen formulirt werden:

1. „Die Gegenwart eines zur Azogruppe o-ständigen Methyls oder Aethoxyls im Molekül eines Azophenoläthers bedingt eine Erschwerung der o-Semidinumlagerung.“

2. „Symmetrische Vertheilung der Substituenten zu beiden Seiten der Azogruppe erhöht bei Azophenoläthern, die beide p-Stellungen zur Azogruppe besetzt enthalten, die Spaltbarkeit, verringert die Umlagerungsfähigkeit.“

Die folgenden Beispiele werden dies etwas näher erläutern. Es gaben bei der Reduction:

	o-Semidin	p-Semidin	Spaltungsbasen
⬡ N_2 ⬡ OC_2H_5	42 Proc.	14 Proc.	36 Proc.
⬡ N_2 ⬡ OC_2H_5 (mit CH_3)	— „	47 „	41 „
C_2H_5O ⬡ N_2 ⬡ OC_2H_5	? „	— „	95 „

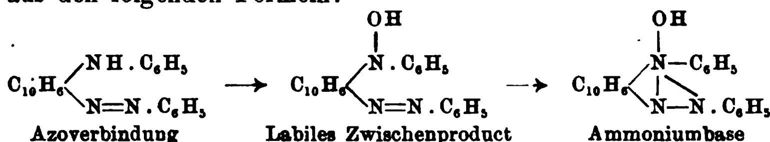
Die erste der beiden Regeln wird auf stereochemische Ursachen zurückgeführt, und einerseits mit dem V. Meyer'schen Esterificirungsgesetz, andererseits mit den bei der Fuchsinbildung gemachten Erfahrungen [1]) in Verbindung gebracht. Die zweite wird durch die Ueberlegung dem Verständnisse näher gerückt, daſs symmetrisch constituirte Verbindungen keine Neigung haben werden, in die unsymmetrischen Semidinbasen überzugehen, weil die Bildung der letzteren offenbar von vorn herein eine gewisse Verschiedenheit im Verhalten der beiden Molekülhälften zur Voraussetzung hat.

Die Reduction des p-Toluolazodimethylanilins, $\overset{4}{C}H_3.C_6H_4.\overset{1}{N}_2.C_6H_4.\overset{4}{N}(CH_3)_2$, ist von D. R. Boyd [2]) untersucht worden. Während Benzolazodimethylanilin, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$,

[1]) Vergl. Jahrb. 1, 449 (1894). — [2]) Journ. chem. soc. 65, 879.

kein Semidin, sondern ein Diphenylderivat liefert, wird der Toluolkörper durch Zinnchlorür unter Ausschlufs von Alkohol fast zur Hälfte in die Semidinbase $(CH_3)_2N . C_6H_4 . NH . C_6H_3 . CH_3 . NH_2$ umgewandelt; bei Gegenwart von Alkohol bildet sich neben nur 12 Proc. Semidinbase durch Spaltung etwa 70 Proc. p-Toluidin und Dimethyl-p-Phenylendiamin.

Th. Zincke hat schon vor längerer Zeit[1]) durch Oxydation des Benzolazo-β-Naphtylphenylamins, $C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_6 . NH . C_6H_5$, das Chromat einer Ammoniumbase erhalten. Die wahrscheinliche Constitution und Bildung dieses Körpers ergiebt sich aus den folgenden Formeln:



Zincke kommt neuerdings[2]) auf diese Reaction zurück; die Producte derselben vergleicht er mit den von H. v. Pechmann durch Oxydation der Formazylverbindungen erhaltenen Körper[3]) und bezeichnet sie als Triazoliumverbindungen.

Bei der Einwirkung von Diazokörpern auf primäre Amine entstehen bekanntlich identische Diazoamidoverbindungen, wenn man einerseits $R . N_2 . OH$ auf $R' . NH_2$, andererseits $R' . N_2 . OH$ auf $R . NH_2$ reagiren läfst, während dabei die Bildung von zwei verschiedenen Körpern $R . N_2 . NHR'$ und $R' . N_2 . NHR$ zu erwarten wäre. Dieser schon 1874 von P. Griefs entdeckte und später mehrfach bestätigte Sachverhalt ist mehr als einmal Gegenstand der Discussion gewesen. R. Walther[4]) suchte neuerdings die Schwierigkeit dadurch zu lösen, dafs er für Diazobenzol die Formel $C_6H_5 . N{=}NH{=}O$, für die Diazoamidoverbindungen aber die allgemeine Formel $RN{=}NH{=}NR'$ in Vorschlag brachte. R. Meldola und F. W. Streatfield, welche den Gegenstand schon früher[5]) experimentell bearbeiteten, haben einige neue darauf bezügliche Thatsachen mitgetheilt[6]). Die Ursache der merkwürdigen Erscheinung, welche man auch wohl als Tautomerie aufgefafst hat, kann noch nicht als endgültig aufgeklärt betrachtet werden.

Aus der Patentliteratur sei Folgendes hervorgehoben.

Die Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[7]) stellte Triamidobenzolazonaphtaline, $H_2N . C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_5(NH_2)_2$, also Farbstoffe vom Typus des Phenylenbraun dar

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1167 (1887); **23**, 1315 (1890). — [2]) Ibid. **28**, 328 (1895); Marshall, ibid. 333. — [3]) Jahrb. **4**, 240. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. **51**, 528, 581. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3239 (1886). — [6]) Journ. chem. soc. **1**, 50 (1895). — [7]) D. R.-P. 84 657 v. 25. August 1894.

durch Combination von p-Nitrodiazobenzol mit Diamidonaphtalinen und darauf folgende Reduction der Nitrogruppe mittelst Schwefelalkali. Dieselben fixiren sich auf tannirter Baumwolle, abweichend von den Triamidoverbindungen der Benzolreihe, mit blauschwarzer, auf Wolle mit rothbrauner Farbe.

Hier sei auch noch das Eosamin B der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation und das Wollviolett S der Bad. Anilin- und Sodafabrik erwähnt, über welche H. Erdmann[1]) nähere Mittheilungen machte. Ersteres wird aus diazotirtem Amidokresoläthylat und ε-Naphtolsulfosäure erhalten, und entspricht daher der Formel $C_2H_5O.CH_3.C_6H_3.N_2.C_{10}H_5.SO_3Na.OH$. Es ist ein ziegelrothes Pulver, welches sich in Wasser mit Eosinfarbe und schöner, durch Alkalien verschwindender Fluorescenz löst. Es wird auf Wolle und Seide in saurem Bade gefärbt[2]). — Das Wollviolett S, $(NO_2)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_3.SO_3Na.N(C_2H_5)_2$, wird aus Dinitranilin durch Diazotiren und Combiniren mit Diäthylmetanilsäure erzeugt. Es wird als lichtecht, aber nicht als waschecht bezeichnet.

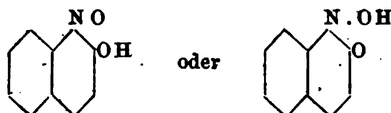
Wie vor zwei Jahren berichtet[3]), können mittelst Dialkyl-p-Amidobenzylamin durch Vereinigung mit Phenolen oder Aminen basische und wasserlösliche, gelbe bis braune Farbstoffe dargestellt werden, welche durch besondere Säurebeständigkeit ausgezeichnet sind. Die Farbenf. Bayer[4]) theilen im Anschlufs hieran mit, dafs auch das nicht alkylirte p-Amidobenzylamin, $H_2N.C_6H_4.CH_2.NH_2$, sich glatt diazotiren und zur Darstellung von leicht löslichen Farbstoffen verwenden läfst, welche auf tannirter Pflanzenfaser in wasch-, licht- und seifenechten Tönen fixirt werden.

Azofarbstoffe, welche sich vom Pyrogallol ableiten, sind kaum bekannt. Nach Angabe von J. R. Geigy u. Co. in Basel[5]) lassen sich aber die Diazoverbindungen der p-Amidophenole, deren Carbon- und Sulfonsäuren, ebenso diejenigen der p-Diamine in alkalischer Lösung mit Pyrogallol zu Beizfarbstoffen vereinigen. Besonders hervorgehoben werden Combinationen aus p-Amidophenol, $HO.C_6H_4.N_2.C_6H_2(OH)_3$; p-Amidophenolsulfosäure, $HO.SO_3H.C_6H_3.N_2.C_6H_2(OH)_3$; p-Amidosalicylsäure, $HO.COOH.C_6H_3.N_2.C_6H_2(OH)_3$; p-Phenylendiamin, $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_2(OH)_3$ u. s. w. Sie geben auf chromirter Faser braune oder braunviolette Fär-

[1]) Chem. Ind. 19, 8, 9. — [2]) Der Name Eosamin erscheint in Rücksicht auf die Natur des Farbstoffes wenig glücklich gewählt. — [3]) L. Cassella u. Co., Jahrb. 3, 449. Zu den damals besprochenen Producten gehört das auch im vorigen Berichte (Jahrb. 4, 516) erwähnte „Tanninorange", β-$HO.C_{10}H_6.N{=}N.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)_2.HCl$, über welches neuerdings nähere Mittheilungen gemacht wurden (Lehne's Färberztg. 1894/95, S. 23). — [4]) D. R.-P. 82 626 v. 26. Nov. 1893. — [5]) D. R.-P. 81 109 v. 17. Juni 1893; 81 376 v. 12. Juni 1894.

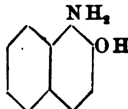
bungen; mittelst der alkylirten Diamine werden grauviolette bis schwarze Töne erzeugt. Die aus Diaminen hergestellten Producte geben auch mit Tanninbeizen braun bis grau gefärbte Niederschläge. — Kinzlberger u. Co. in Prag [1]) stellten aus m- und p-Nitranilin einerseits und β-Resorcylsäure andererseits durch Combiniren in saurer Lösung gelbe und rothgelbe Azofarbstoffe, $C_6H_4.NO_2.N_2.C_6H_2.COOH(OH)_2$, dar; in alkalischer Lösung giebt die β-Resorcylsäure nur werthlose, meist unlösliche Producte von unreiner Nüance.

Eine sehr merkwürdige Beobachtung bildet den Gegenstand eines der Firma Dahl u. Co. in Barmen ertheilten Patentes [2]). Das Nitroso-β-Naphtol



vereinigt sich nicht mit Diazokörpern, offenbar weil einerseits die p-Stellung zum Hydroxyl bezw. Chinonsauerstoff nicht frei ist, andererseits die unbesetzte o-Stellung 3 erfahrungsmäfsig von dem Diazoreste kaum besetzt wird. Aber durch Erwärmen mit Natriumbisulfitlösung wird das Nitroso-β-Naphtol in eine Bisulfitverbindung übergeführt, und diese läfst sich in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen combiniren, welche sowohl ungebeizte Wolle in saurem Bade als chromirte Wolle mit braunen Tönen anfärben; besonders hervorgehoben werden die mittelst der Diazoverbindungen des α- und β-Naphtylamins erzeugten Farbstoffe. — Die Fähigkeit der Beizenfärbung ist natürlich auf die o-Stellung der Hydroxyl- und Nitrosogruppe zurückzuführen.

Aehnlich wie die mittelst der Peridioxynaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_4.(\overset{3,6}{SO_3}H)_2(\overset{1,8}{OH})_2$, hergestellten „Chromotrope" [3]), so bilden auch die Farbstoffe, welche durch Combination von Diazo- oder Tetrazoverbindungen mit 1,2-Amidonaphtol



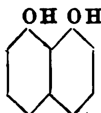
oder dessen Sulfosäuren entstehen, mit Metallbeizen licht- und seifenechte Farblacke. Besonders hervorgehoben werden die Verbindungen mit Naphtionsäure, Amidoazobenzol und p-Nitranilin. Die Ausfärbungen mittelst derselben sind violettschwarz, tief schwarz

[1]) D. R.-P. 81501 v. 13. März 1894. — [2]) D. R.-P. 79583 v. 8. Mai 1894. — [3]) Vergl. Jahrb. 1, 430 (1891); 3, 449 (1893).

und tief rothviolett. Als Beize wird in erster Linie Chromfluorid empfohlen [1]).

Die Farbenf. Bayer [2]) erhielten durch weitere Sulfirung der Naphtalindisulfosäure eine Naphtalintetrasulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_4$, welche beim Verschmelzen mit Natron zwei isomere Dioxynaphtalindisulfosäuren, $C_{10}H_4(SO_3H)_2(OH)_2$, liefert. Dieselben lassen sich in Folge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit leicht von einander trennen. Die leicht löslichere „Gelbsäure" giebt, abweichend von den bisher bekannten Oxynaphtalindisulfosäuren mit den Diazoverbindungen der Monamine und Mononitramine der Benzolreihe gelbe Azofarbstoffe, $R.N_2.C_{10}H_3(SO_3H)_2(OH)_2$, die Wolle in saurem Bade anfärben. Ueber die Verwendung der schwerlöslicheren „Rothsäure" enthält die Patentbeschreibung keine Angaben.

Durch Sulfiren des 1,8-Dioxynaphtalins



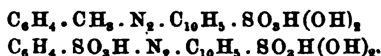
erhielt die Bad. Anilin- und Sodafabr.[3]) zwei isomere, durch die Buchstaben G und R unterschiedene 1,8-Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche sich mit Diazokörpern zu ausgezeichneten Farbstoffen vereinigen; so schon mit Diazobenzol zu den einfachen Combinationen, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_3(SO_3H)_2(OH)_2$, welche Wolle in saurem Bade roth färben und durch ein eminentes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Beide Säuren sind übrigens mit der oft erwähnten Chromotropsäure isomer. Sonderbarer Weise sprechen die Patentbeschreibungen nur von sauren Wollfarbstoffen; ohne Zweifel werden die mittelst der beiden Periverbindungen hergestellten Farbstoffe aber auch die Eigenschaft haben, metallische Beizen anzufärben.

Wie die Farbenf. Bayer [4]) gefunden haben, lassen sich die Sulfosäuren des 1,8-Dioxynaphtalins, abweichend von den meisten anderen Naphtol- und Dioxynaphtalinen, in essigsaurer Lösung sehr leicht mit den Diazophenolen combiniren. So entsteht aus Amidophenol und 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäure S die Combination $HO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4.SO_3H(OH)_2$ u. s. f.; die so erhaltenen Körper färben Wolle in saurem Bade blauroth, violett bis blau, chromirte Wolle im Allgemeinen schwarz.

---

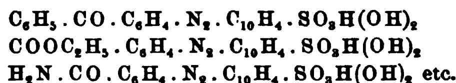
[1]) Act. Ges. f. Anilinfabrikat. in Berlin; D. R.-P. 79103, 2. August 1893. — [2]) D. R.-P. 78877, 20. December 1893. — [3]) D. R.-P. 79029 und 79030 vom 16. April 1894. — [4]) D. R.-P. 79165 vom 24. März 1891; 79166 vom 14. Juli 1891.

Dieselben mit dem Buchstaben S bezeichneten Sulfosäuren des 1,8-Dioxynaphtalins sind von den Farbenf. Bayer schon früher zur Darstellung von fuchsinrothen Azofarbstoffen benutzt worden. Die als Azofuchsin B bezw. G bezeichneten Producte sind die Combinationen aus der Monosulfosäure S mit Diazotoluol bezw. Diazosulfanilsäure [1]):



$$C_6H_4 . CH_3 . N_2 . C_{10}H_3 . SO_3H(OH)_2$$
$$C_6H_4 . SO_3H . N_2 . C_{10}H_3 . SO_3H(OH)_2.$$

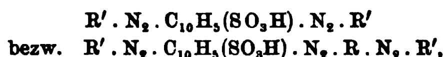
Inzwischen sind zahlreiche neue Derivate der genannten Säuren patentirt worden [2]). Im abgelaufenen Jahre hat diese Classe von Farbstoffen wieder mannigfache, zum Theil eigenartige Erweiterungen erfahren [3]), indem die Diazoverbindungen von aromatischen Amidoketonen, sowie von Estern, Amiden und Aniliden aromatischer Amidosäuren zur Combination herangezogen wurden:



$$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_4 . SO_3H(OH)_2$$
$$COOC_2H_5 . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_4 . SO_3H(OH)_2$$
$$H_2N . CO . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_4 . SO_3H(OH)_2 \text{ etc.}$$

Die so erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Wolle in schwefelsaurem Bade fuchsinrothe Färbungen, denen zum Theil absolute Alkaliechtheit nachgerühmt wird.

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [4]) erhielten mittelst der 1,4-Naphtylendiaminsulfosäure Polyazofarbstoffe der Typen



$$R' . N_2 . C_{10}H_5(SO_3H) . N_2 . R'$$
$$\text{bezw. } R' . N_2 . C_{10}H_5(SO_3H) . N_2 . R . N_2 . R',$$

welche sowohl Wolle als Baumwolle anfärben, und deshalb zur Färbung der Halbwolle empfohlen werden.

Durch Austausch der Amidogruppe in der γ-Amidonaphtolsulfosäure und der 1,8-Amidonaphtoldisulfosäure H gegen Chlor (Sandmeyer'sche Reaction) erhielt dieselbe Firma die beiden gechlorten Säuren



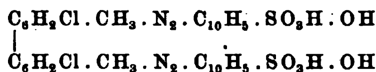
$$C_{10}H_5\overset{2}{Cl} . \overset{6}{SO_3H} . \overset{8}{OH} \text{ bezw. } C_{10}H_4\overset{1}{Cl} . (\overset{3,6}{SO_3H})_2 . \overset{8}{OH},$$

welche Farbstoffe von besonders reinen blauen Tönen liefern sollen [5]).

Chlorhaltige Disazofarbstoffe stellte auch die Act. Ges. für Anilinfabr. [6]) dar durch Combination des aus o-Nitrotoluol durch Chloriren und Reduciren zu erhaltenden Dichlortolidins mit den üblichen Componenten, z. B.:

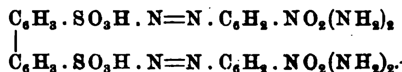
---

[1]) D. R.-P. 54116 v. 25. October 1889. — [2]) Vergl. Jahrb. 4, 510. — [3]) Farbenf. Bayer, D. R.-P. 81152 v. 31. März 1893. — [4]) D. R.-P. 79910 v. 7. Juni 1893. — [5]) D. R.-P. 82283 v. 13. December 1893; 82285 v. 20. December 1893. — [6]) D. R.-P. 81915, 82140 v. 19. Juli 1894.



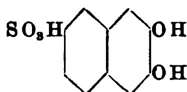
Es sind rothe Wollfarbstoffe.

Die Bad. Anilin- und Sodofabr.[1]) verwendet Nitro-m-Phenylendiamin, $C_6H_3.NO_2(NH_2)_2$, zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe. Durch Vereinigung mit Benzidindisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, Diamidonaphtalin-β-Disulfosäure, ferner mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure oder mit Primulin werden ausgezeichnete gelbe und vollkommen säureechte Producte erhalten, z. B.:



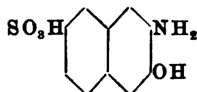
Farbstoffe, welche in gleicher Weise zur thierischen und pflanzlichen Faser Affinität zeigen und deshalb zum Färben von Halbwolle benutzt werden können, erhielten L. Cassella u. Co.[2]) mittelst der Diazoverbindung der Sulfosäuren des 1, 4-Acetnaphtylendiamins, $C_{10}H_5.SO_3H.NH.C_2H_3O.NH_2$. Dieselben werden mit einem diazotirbaren Amin verbunden, nochmals diazotirt, mit γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden; schliefslich wird die Acetylgruppe abgespalten. Die erhaltenen Producte entsprechen dem Typus $H_2N.C_{10}H_5.SO_3H.N_2.R.N_2.C_{10}H_4.SO_3H.OH.NH_2$.

Die 7-Sulfosäure des 2, 3-Dioxynaphtalins



benutzen die Farbenf. Bayer[3]) zur Herstellung primärer Disazofarbstoffe, $R.N_2.C_{10}H_3.SO_3H(OH)_2.N_2.R'$, welche ungebeizte und chromirte Wolle in den gleichen, vorwiegend braunen Tönen anfärben. Die letztere Eigenschaft ist wichtig, wo es sich um die Herstellung echter Farben handelt und ein nachträgliches Chromiren erforderlich ist, da in diesem Falle die ursprüngliche Färbung nicht verändert wird. Besonderer Werth wird auf die gemischten Disazofarbstoffe dieser Gruppe gelegt.

Die der obigen Dioxynaphtalinsulfosäure entsprechende 2, 3-Amidonaphtolsulfosäure



---

[1]) D. R.-P. 80973 v. 8. October 1893. — [2]) D. R. 78831 v. 7. Juni 1893. — [3]) D. R.-P. 82774 v. 2. Juli 1893.

liefert ähnlich constituirte Farbstoffe[1]). Durch Vereinigung mit 2 Mol. p-Nitrodiazobenzolchlorid, $C_6H_4 . NO_2 . N_2Cl$, entsteht so zunächst der Körper

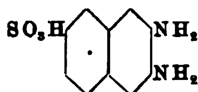


welcher dann durch Reduction der beiden Nitrogruppen mittelst Schwefelalkali den primären Disazofarbstoff

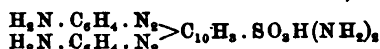


ergiebt. Die Affinität zur vegetabilischen Faser wird durch die Anwesenheit der beiden Amidogruppen bedeutend gesteigert; überdies gestatten dieselben eine weitere Diazotirung und Kuppelung, sowohl in Substanz als auf der Faser.

Die 2, 3-Diamidonaphtalinsulfosäure



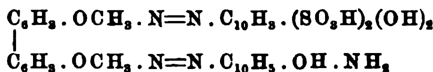
kann zur Darstellung analoger Disazofarbstoffe benutzt werden, welche ungebeizte Baumwolle direct färben[2]). Die Combination



giebt in neutralem oder alkalischem Bade rothviolette Töne, welche durch Säuren gelbbraun werden. Sie läfst sich sowohl in Substanz als auf der Faser weiter diazotiren und weiter combiniren. — Die nähere Constitution der zuletzt besprochenen Körper entspricht nach ihrer Bildung den Typen



Gemischte, blaue bis blauschwarze Disazofarbstoffe des Typus

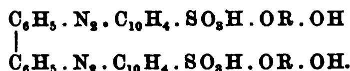


erhielten L. Cassella u. Co.[3]) durch Combiniren der erforderlichen Tetrazoverbindungen mit Chromotropsäure einerseits und 1,7-Amidonaphtol (ϑ) andererseits[4]). Sie lassen sich analog den Diamin-

[1]) Act. Ges. f. Anilinfabr., D. R.-P. 84 145 v. 10. November 1894. — [2]) Id. D. R.-P. 84 461 v. 25. October 1894. — [3]) D. R.-P. 84 610 v. 13. November 1894. — [4]) Letzteres entsteht nach D. R.-P. 69 458 vom 4. Juni 1891 durch Verschmelzen der entsprechenden (ϑ) Naphtylaminsulfosäure mit kaustischem Alkali.

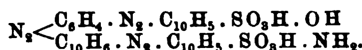
schwarzfarbstoffen auf der Faser zu intensiven und lebhaften Nüancen weiter entwickeln.

Die Farbenf. Bayer stellen substantive Disazofarbstoffe mit Hülfe der monoalkylirten Peridioxynaphtalinsulfosäuren dar[1]):



Dieselben erinnern an das Chrysophenin und Diamingoldgelb[2]).

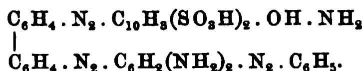
Die Act.-Ges. f. Anilinfabr.[3]) benutzt die Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-Amidonaphtalins zur Darstellung von substantiven Trisazofarbstoffen, wie



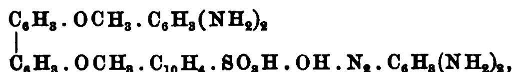
Auch unter den zahlreichen von der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure) abgeleiteten neueren Farbstoffen[4]) befindet sich ein analoges Product



Trisazofarbstoffe erhalten ferner die Farbenf. Bayer[5]), indem sie zunächst die Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. der 1,8-Amidonaphtol-3,6-Disulfosäure kuppeln und das entstehende Zwischenproduct auf 1 Mol. eines Chrysoïdins oder eines Farbstoffes der Bismarckbraungruppe einwirken lassen:



Zu den Trisazofarbstoffen der Benzidinreihe gehört auch das Columbiaschwarz B der Act.-Ges. für Anilinfabrikation[6]):

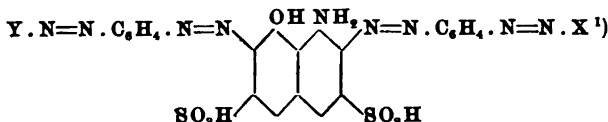


aus Dianisidin durch Combination mit 1 Mol. m-Phenylendiamin und 1 Mol. p-Amidonaphtolsulfosäure, Diazotiren und Vereinigung mit einem zweiten Molekül m-Phenylendiamin erhalten. Es ist säure-, schweifs- und waschecht, läfst aber an Lichtechtheit zu wünschen; es läfst sich ätzen und eignet sich auch für gemischte Gewebe.

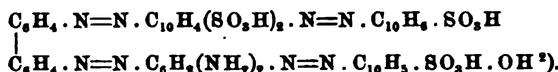
---

[1]) D. R.-P. 78937 v. 2. Februar 1893. — [2]) Jahrb. 4, 505. — [3]) D. R.-P. 80421 v. 17. December 1891. — [4]) Farbwerke Höchst, D. R.-P. 80851 v. 17. März 1892. — [5]) D. R.-P. 84079 v. 29. Mai 1891. — [6]) H. Erdmann, Chem. Ind. 19, 7.

Ferner seien hier nur kurz erwähnt die Typen



und die Tetrazofarbstoffe, wie

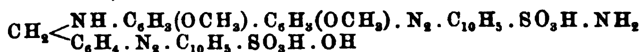


Noch complicirtere Polyazofarbstoffe sind in einem Patente von K. Oehler in Offenbach [3]) beschrieben. Diamidonaphtalin-β-Disulfosäure, $C_{10}H_4(\overset{3,7}{SO_3}H)_2(\overset{1,5}{N}H_2)$, wird in die Tetrazoverbindung übergeführt, diese mit 2 Mol. der sogenannten Bismarckbraunsulfosäure combinirt, und das so entstehende Product weiter noch mit 2 Mol. einer diazotirten Amidosulfosäure vereinigt. Unter der Voraussetzung, dafs die „Bismarckbraunsulfosäure“ ein einfacher Azokörper ist, müssen die so erhaltenen Verbindungen sechs Azogruppen enthalten. Es sind braune, substantive Baumwollfarbstoffe.

Vor zwei Jahren wurde über eine neue Classe von Azofarbstoffen berichtet, welche L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen mittelst der Condensationsproducte aus Formaldehyd und Benzidinbasen erhalten haben [4]). Die Zahl dieser Farbstoffe ist inzwischen sehr erweitert worden [5]). Insbesondere sind es Derivate unsymmetrischer Methylenbasen [6]):



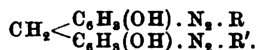
welche zum Theil auch zur Darstellung gemischter Disazokörper benutzt wurden, z. B.:



Aufser den früher dargestellten gelbrothen bis rothen Producten wurden so auch violette bis blaue Farbstoffe erhalten.

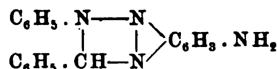
Auch die im letzten Berichte erwähnte Anwendung des Dioxydiphenylmethans, welches dieselbe Firma in die Azotechnik eingeführt hat [7]), wurde bedeutend weiter ausgedehnt [8]). In das Molekül desselben lassen sich zwei Azogruppen einführen:

[1]) Act.-Ges. f. Anilinfabr., D. R.-P. 84390 v. 21. Febr. 1895; 84659 v. 2. Juni 1895. — [2]) Farbwerke Höchst, D. R.-P. 84292 v. 28. August 1894; 84658 v. 30. October 1894. — [3]) D. R.-P. 83015 v. 7. October 1894. — [4]) Jahrb. 3, 453. — [5]) D. R.-P. 73123 v. 29. Januar 1893; 80625 v. 19. April 1893; 80626 v. 2. November 1893; 82820 v. 23. März 1894. — [6]) D. R.-P. 72431 v. 15. April 1893. — [7]) Jahrb. 4, 494. — [8]) D. R.-P. 79082 v. 2. December 1892; 80816 v. 15. April 1893.



Durch Anwendung von Tetrazoverbindungen oder den durch deren Combination mit Amidosulfosäuren u. dergl. entstehenden „Zwischenproducten" kann man auf diesem Wege zu Farbstoffen gelangen, welche die Azogruppe viermal enthalten.

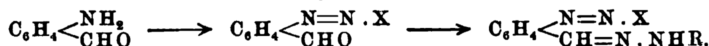
Auch die im vorigen Jahre erwähnten, durch Einwirkung von Aldehyden auf Chrysoïdine entstehenden Amidotriazine[1]):



sind zur Darstellung zahlreicher Farbstoffe benutzt worden. Sie lassen sich diazotiren und mit Azocomponenten vereinigen. Amidotriazine, welche Naphtalin- oder Diphenylreste enthalten, liefern naturgemäfs dunklere Nüancen als die einfachen Benzolderivate; die Combinationen mit geeigneten Diaminen besitzen Affinität zur Pflanzenfaser.

Hydrazonfarbstoffe.

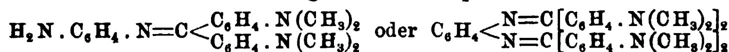
Auf die Darstellung von Farbstoffen, welche zugleich die Azo- und Hydrazongruppe enthalten, mittelst p-Amidobenzaldehyd, erhielten J. R. Geigy und Co. in Basel ein Patent[2]). Die Diazoverbindung des genannten Amidoaldehydes wird mit den üblichen Azocomponenten vereinigt und die so erhaltenen Azofarbstoffe mit aromatischen Hydrazinen condensirt:



Es können sowohl die primären als auch die unsymmetrisch secundären Hydrazine, sowie deren Sulfosäuren zur Verwendung gelangen. Bei der Einwirkung des Hydrazins auf die zunächst bereiteten Azokörper findet ein auffallender Farbenumschlag statt. — Durch Kochen mit Mineralsäuren werden diese gemischten Farbstoffe zersetzt; sie dienen hauptsächlich zum Färben von Wolle und Seide in schwach saurem Bade (Natriumbisulfat).

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

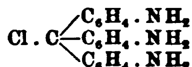
Durch Erhitzen von Auramin mit o- oder p-Phenylendiamin erhielten J. Finckh und M. Schwimmer[3]) Amidoderivate des Phenylauramins, und zwar, je nachdem auf 1 Mol. des Diamins 1 oder 2 Mol. Auramin reagirt, die Körper



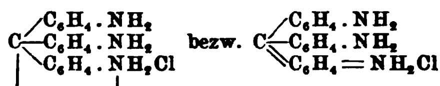
[1]) Jahrb. 4, 508. — [2]) D. R.-P. 85233 vom 25. Mai 1895. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 401.

Die beiden Verbindungen der ersten Formel sind gelbe krystallinische Substanzen und zeigen die Reactionen primärer Basen. — Es wurde ferner das Benzoylauramin und einige andere Derivate dargestellt, auf welche hiermit verwiesen sei.

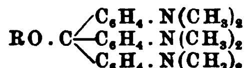
Die vor zwei Jahren ausgesprochene Vermuthung, dafs die Debatte über die Constitution der Fuchsine [1]), welche sich an die von A. Rosenstiehl so hartnäckig vertheidigte Esterformel



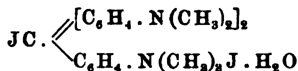
knüpfte, durch die neueren Experimentaluntersuchungen zu Gunsten der Fischer'schen Formel



beendet sein dürfte, hat sich nicht bestätigt. A. Rosenstiehl hat zur Stütze seiner Auffassung ein weiteres Thatsachenmaterial herbeigeschafft [2]). Durch Eintragen wässeriger Sodalösung in kochende Lösungen von Krystallviolett in verschiedenen Alkoholen erhielt er farblose Verbindungen, denen die Formeln



zugeschrieben werden, worin R das Radical des bei dem Versuche angewandten Alkohols bedeutet. Ihre Zusammensetzung wurde indirect aus der Analyse von Derivaten geschlossen, welche aus ihnen durch Einwirkung von Methyljodid erhalten werden konnten; es werden je 3 Mol. CH_3J fixirt: $RO.C[C_6H_4.N(CH_3)_2.CH_3J]_3$. Bei der Darstellung dieser Körper treten Zwischenproducte auf, von denen eines isolirt und $CH_3O.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3CH_3J$ formulirt wurde. Diese farblose Verbindung löst sich in Essigsäure mit grüner Farbe; auf Zusatz von Jodkalium scheidet die Lösung bronzeglänzende Krystalle aus, denen die Formel



ertheilt wird; es wird als das niedere Homologe des von A. W. Hofmann und Ch. Girard untersuchten Jodgrüns bezeichnet [3]). — Die hier in Betracht kommenden Verbindungen stellt Verf. in einer

---

[1]) Jahrb. 3, 457. — [2]) Compt. rend. 120, 192, 264, 331, 740 (1895); Bull. soc. chim. 13, 427, 431. Vergl. auch die Angaben von Prud'homme über die Sulfosäuren der Triphenylmethanfarbstoffe; Bull. soc. chim. 11, 1138; 13, 218, 581. — [3]) Siehe aber weiter unten S. 457.

Tabelle zusammen, in welcher die Gruppe $—C\equiv[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$ kürzer durch $—C\equiv A_3$ ausgedrückt ist:

Farbstoffe	Farblose Verbindungen in Farbstoffe überführbar	Farblose Verbindungen in Farbstoffe nicht überführbar
$A_3\equiv C—Cl$	$A_3\equiv C—H$	$(JCH_3A)_3\equiv C—H$
$A_3\equiv C—J$	$A_3\equiv C—OH$	$(JCH_3A)_3\equiv C—OH$
$A_2=C<{A.CH_3J \atop J}$	$A_3\equiv C—OR$	$(JCH_3A)_3\equiv C—OR$
	$A_2=C<{A.CH_3J \atop O.CH_3}$	

Andere haben die Frage von anderen Gesichtspunkten aus beleuchtet. Lothar Meyer[1]) untersuchte das Verhalten von Fuchsin zu Salzsäure verschiedener Concentration spectrophotometrisch und fand, dafs dabei drei Zustände des Farbstoffes zu unterscheiden sind: die stark salzsaure Lösung enthält das gelbrothe saure Salz; verringert man die Concentration der Salzsäure, so wird die Lösung farblos und bei noch weiterer Verminderung der Salzsäure tritt die Farbe des Fuchsins auf. Diesen Sachverhalt glaubt Verf. mit Annahme der Rosenstiehl'schen Formel am leichtesten erklären zu können:

1. $(HCl.NH_2.C_6H_4)_3\equiv C.Cl$ gelbroth
2. $(HCl.NH_2.C_6H_4)_3\equiv C.OH$ farblos
3. $(NH_2.C_6H_4)_3\equiv C.Cl$ blauroth.

Andererseits kommt A. Miolati[2]) auf seine vor zwei Jahren[3]) mitgetheilten Versuche über die elektrische Leitfähigkeit des salzsauren p-Rosanilins zurück. Nach Berichtigung eines Rechenfehlers bestätigt er seine damalige Schlufsfolgerung zu Gunsten der Fischer'schen Salzformel. Entsprechende Resultate wurden mit den Chlorhydraten des Phenosafranins und Methylenblaus erhalten, für welche man eine der Rosenstiehl'schen Auffassung analoge Constitution schwer annehmen kann. — Auch durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung von wässerigen p-Fuchsin- und Krystallviolettlösungen ergab sich, dafs dieselben fast vollkommen dissociirt sind, entgegen den kurz vorher gemachten Angaben von A. Haller und P. Th. Müller[4]). — Zu der gleichen Schlufsfolgerung führte die elektrolytische Untersuchung der Trichlorhydrate des Leukanilins und des Hydrocyan-p-Rosanilins einerseits und einer Mischung von p-Fuchsin mit 3 Mol. Salzsäure andererseits.

Ferner weist Miolati auf die Thatsache hin, dafs aus den wässerigen Lösungen des Chlorids, Jodids oder Sulfats des p-Rosanilins, wie auch aus denen des Krystallvioletts und Brillantgrüns mit Silbernitrat bezw. Baryumchlorid sowohl in der Kälte als in der Wärme, in saurer oder neutraler, verdünnter oder concentrirter

---

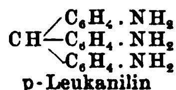
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 519 (1895) (vergl. Jahrb. 3, 459. Anmerk.). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1696 (1895). — [3]) Jahrb. 3, 459. — [4]) Compt. rend. 120, 410.

Lösung, alles Chlor, Jod, SO_4 vollständig niedergeschlagen wird [1]). Diese Thatsache ist mit der Salzformel in guter Uebereinstimmung, mit der Esterformel aber im Widerspruch.

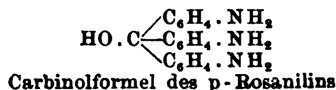
Die Untersuchungen Ostwald's über die Farbe der Ionen führen bezüglich des Fuchsins zu demselben Schlusse: Die Salze des Rosanilins mit den verschiedensten Säuren besitzen ein und dasselbe Absorptionsspectrum. Wäre in diesen Salzen die saure Gruppe nicht an Stickstoff, sondern an Kohlenstoff gebunden, so sollten die Absorptionsspectren verschieden sein, gerade wie diejenigen der Chlorfluoresceïne verschieden sind von denen der entsprechenden Brom- oder Jodderivate.

Verf. hat dann noch gemeinsam mit M. Tortelli Versuche zur Darstellung des cyanwasserstoffsauren Rosanilins angestellt, welches dem bekannten Hydrocyan-p-Rosanilin isomer und gefärbt sein müfste; dieselben haben aber noch nicht zu entscheidenden Resultaten geführt. — Endlich scheint auch das Leukanilin unter Umständen mehr als 3 Mol. Salzsäure fixiren zu können, wodurch das von Rosenstiehl mit besonderem Nachdrucke für seine Anschauung geltend gemachte Verhalten des Rosanilins von Neuem an Beweiskraft verlieren würde. — Die inhaltreiche Abhandlung schliefst mit der These, dafs jede Constitutionsformel der Fuchsine vor Allem die Salznatur derselben zum Ausdruck bringen mufs. — Im Anschlusse hieran theilt M. Tortelli [2]) ein umfangreiches experimentelles Material mit, dessen wesentlicher Inhalt im Vorstehenden bereits enthalten ist [3]).

Die freien Farbbasen der Triphenylmethanreihe sind von H. Weil zum Gegenstande einer sehr bemerkenswerthen Untersuchung gemacht worden [4]). Sie nahm ihren Ausgang von der Ueberlegung, dafs die bisherige Auffassung dieser Körper als Carbinole dem stark basischen Charakter derselben, welcher den der entsprechenden Leukobasen weit übertrifft, keine Rechnung trägt:

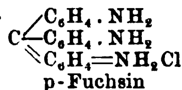


p-Leukanilin

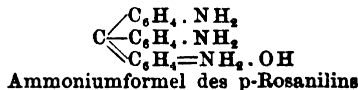


Carbinolformel des p-Rosanilins

Wollte man ihnen eine den Farbsalzen entsprechende Ammoniumformel geben



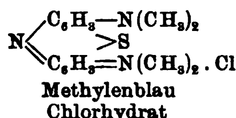
p-Fuchsin



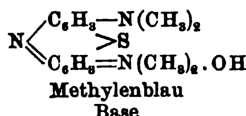
Ammoniumformel des p-Rosanilins

[1]) Merkwürdiger Weise ist dies bei dem Chlorhydrate des Methylenblau nicht der Fall (s. unter Chinonimidfarbstoffe). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1702 (1895). — [3]) Einige gelegentliche Bemerkungen zur Fuchsinfrage von R. Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 55 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 205 (1895).

so würde eine solche wohl die Basicitätsverhältnisse besser zum Ausdrucke bringen; dagegen aber spricht vor Allem ihre Farblosigkeit, welche es unwahrscheinlich macht, dafs ihre Constitution derjenigen der Farbsalze entspricht. Dieses Argument wird durch die Thatsache unterstützt, dafs eine solche Beziehung zwischen Farbsalz und Base in anderen Gruppen, wie Methylenblau und Safranin, wirklich besteht:



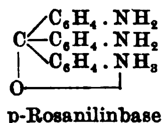
Methylenblau Chlorhydrat



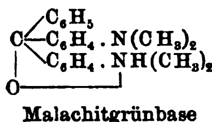
Methylenblau Base

dafs aber hier auch die freien Basen in der Farbe mit den Salzen übereinstimmen. Auch die vor Jahren von E. und O. Fischer[1]) gemachte Beobachtung, dafs die Base des Bittermandelölgrüns sich in verdünnten Säuren zunächst fast farblos löst und erst beim Erwärmen oder längeren Aufbewahren die grüne Farbe und damit das Färbevermögen hervortritt, spricht durchaus gegen eine solche Gleichheit der Constitution von Basen und Farbsalzen in der Triphenylmethanreihe.

H. Weil bringt deshalb eine Formulirung in Vorschlag, welche gewissermafsen eine Vereinigung der Carbinol- mit der Ammoniumformel darstellt, indem der Sauerstoff eine Brücke zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bildet:

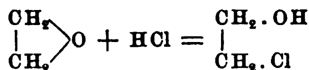


p-Rosanilinbase



Malachitgrünbase

Da hier der Sauerstoff in ähnlicher Weise gebunden ist wie in dem sich wie eine Base verhaltenden Aethylenoxyd, so können die stark basischen Eigenschaften nicht nur durch die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs, sondern auch durch die Art der Sauerstoffbindung bedingt sein. Die Bildung farbloser Salze mit kalten verdünnten Säuren würde analog der Addition von Salzsäure an Aethylenoxyd zu Glycolchlorhydrin aufzufassen sein:



Danach enthielten diese Lösungen die Salze der wahren Carbinole.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Auffassung einer Prüfung zu unterwerfen. Dabei ergab sich Folgendes:

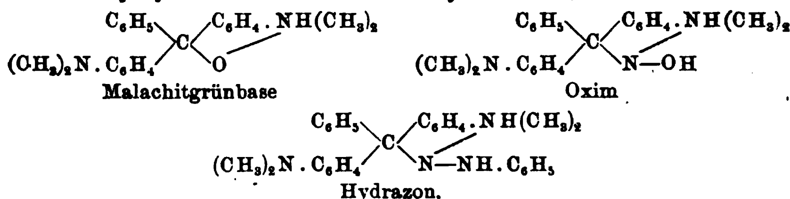
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 2348 (1879).

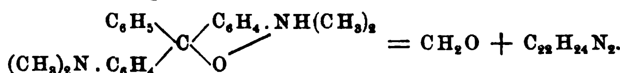
1. In den Rosanilinen verhält sich eine Amidogruppe anders als die beiden anderen. Rosanilin giebt mit p-Nitrobenzaldehyd eine Dibenzylidenverbindung; das zur Vergleichung herangezogene Hydrocyanrosanilin dagegen lieferte, entsprechend der Gleichwerthigkeit seiner Amidogruppen, ein Triderivat. Bezeichnen wir den p-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4.NO_2.CHO$, kurz mit R.CHO, so stellen sich beide Körper nach der Weil'schen Auffassung folgendermafsen dar:



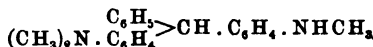
2. Die Farbbasen der Rosanilinreihe geben mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Oxime bezw. Hydrazone, nach Weil:



3. Die Malachitgrünbase — und in gleicher Weise die Base des Methylvioletts — erleidet beim Erhitzen auf 200 bis 250° eine Spaltung ähnlich derjenigen der quartären Ammoniumbasen: es wird eine Methylgruppe abgespalten und im Rückstande bleibt eine trimethylirte Leukobase. Die austretende Methylgruppe vereinigt sich mit dem Sauerstoff der Farbbase zu Formaldehyd. Soweit sich bis jetzt feststellen liefs, erfolgt diese Spaltung im Sinne der Gleichung



Der Leukobase, $C_{22}H_{24}N_2$, wäre vermuthlich die Constitutionsformel



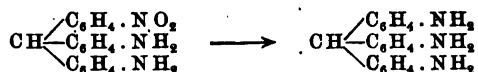
zuzuschreiben. — Wie leicht ersichtlich, sind die Reactionen 1 und 2 mit der Carbinolformel kaum vereinbar, während sie durch die neue Auffassung eine ungezwungene Erklärung finden [1]. Auch die dritte ist mit letzterer besser vereinbar.

W. Vaubel hatte im vorigen Jahre umfassende Untersuchungen über die Einwirkung nascirenden Broms auf die

[1]) Zu bedenken ist dabei freilich, dafs Oxime und Hydrazone äthylenoxydartiger Körper bisher nicht bekannt sind.

Triphenylmethanfarbstoffe mitgetheilt und daran Erörterungen über die Constitution derselben geknüpft[1]). Im Anschlusse an unseren Bericht hierüber kommt er neuerdings auf die letztere Frage noch einmal zurück[2]). In der früheren Abhandlung hatte er Beziehungen zwischen dem Farbstoffcharakter der fraglichen Verbindungen und der Stärke ihrer Basicität erörtert; die letztere aber in eigenthümlicher Weise mittelst der durch die basischen Gruppen bedingten Aufnahmefähigkeit für Brom gemessen. Er kam dabei zu dem Ergebnisse, dafs mit wachsender Basicität die Farbe im Allgemeinen von Orange durch Grün und Blau nach Violett fortschreitet. Diese Scale wird mit der Reihenfolge der Farben im Sonnenspectrum identificirt, wobei aber angenommen wird, dafs das Fuchsin mehr zum Violett als zum Roth zu rechnen ist. — In seiner neuen Mittheilung führt Verf. diese Anschauungen noch weiter aus und weist insbesondere darauf hin, dafs zwischen der Lichtabsorption und dem Einflusse auf die Bromirung seitens der Amidogruppen sehr wohl ein Parallelismus bestehen könne, der theilweise schon durch die Masse der letzteren bedingt sei. Wegen der Einzelheiten dieser Betrachtungen mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Bekanntlich wird das durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin entstehende p-Nitrodiamidotriphenylmethan durch Zink und Essigsäure zu p-Leukanilin reducirt[3]):



Nach M. Prud'homme[4]) führt diese Reduction in kalter und verdünnter salzsaurer Lösung zunächst zur Bildung von Derivaten des Phenylhydroxylamins, welche sich dann, trotz der besetzten p-Stellung, durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure in die isomeren Triphenylmethanfarbstoffe umlagern:



Dieselbe Reduction wird von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel auf elektrolytischem Wege herbeigeführt[5]).

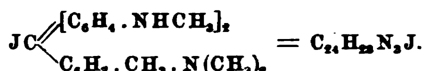
L. Lefèvre[6]) hat eine Arbeit über das Jodgrün veröffentlicht. Dasselbe wird jetzt im Allgemeinen analog dem Methylgrün als Jodmethylat des Hexamethylrosanilins betrachtet, welchem die empirische Formel $C_{27}H_{36}N_3J_2$ zukommen würde. Die Analysen von A. W. Hofmann und Ch. Girard hatten aber seiner Zeit

[1]) Jahrb. 4, 523. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 53, 47. — [3]) O. Fischer und Ph. Greiff, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 669 (1880). — [4]) Compt. rend. 121, 891. — [5]) D. R.-P. 84607 vom 23. März 1895. — [6]) Bull. soc. chim. 13, 247.

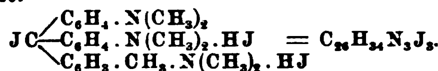
zu der Formel $C_{25}H_{33}N_3OJ_2$ geführt. Verf. ertheilt deshalb dem Jodgrün die mit den Analysen übereinstimmende Constitutionsformel [1])



In der That verliert der Farbstoff bei 120° 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Jodmethyl unter Bildung eines neuen Violetts:

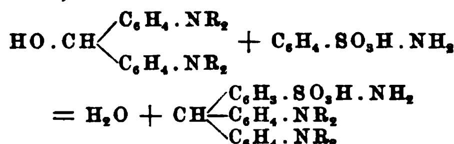


Erhitzt man das Jodgrün mit Methylalkohol in geschlossenem Gefäfse, so bildet sich neben dem Körper $C_{24}H_{26}N_3J$ noch ein blaueres Violett:

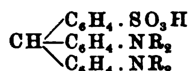


Von Patenten, welche auf die Darstellung von Farbstoffen der Triphenylmethangruppe ertheilt wurden, seien die folgenden kurz erwähnt.

Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Sulfosäuren primärer aromatischer Amine erhielten J. R. Geigy und Co. in Basel [2]) sulfirte Leukobasen:



aus denen durch die Griefs'sche Reaction die Amidogruppe eliminirt werden kann. Man gelangt so zu Leukosulfosäuren

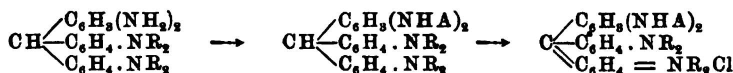


welche durch Oxydation in grüne bis blaue Farbstoffsäuren der Malachitgrünreihe übergehen. Bei Anwendung von $C_{10}H_6 . \overset{2}{SO_3H} . \overset{1}{NH_2}$ erhält man einen grünen, mit Metanilsäure, 1,3-$C_6H_4 . SO_3H . NH_2$, oder o-Toluidin-p-Sulfosäure blaue Farbstoffe.

Die Farbenfabriken Bayer [3]) condensiren tetraalkylirte Diamidobenzhydrole mit solchen Diaminen, bei denen eine zu einer Amidogruppe gehörige p-Stellung frei ist. Die so erhaltenen

[1]) Derselben liegt die Rosenstiehl'sche Anschauung über die Constitution der Fuchsinkörper (s. o.) zu Grunde. — [2]) D. R.-P. 80982 vom 8. Juni 1894. — [3]) D. R.-P. 82634 vom 5. April 1894.

Leukobasen werden durch Behandeln mit Säureanhydriden oder Chloriden acylirt und darauf oxydirt:

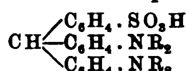


Es entstehen so grüne basische Farbstoffe, welche gleichfalls der Malachitgrünreihe zuzuzählen sind, insofern die beiden Gruppen NHA den Charakter des Farbstoffes nur in secundärer Weise beeinflussen. Sie sollen alle ähnlichen Farbstoffe durch Gleichmäfsigkeit der Färbung und Lichtechtheit übertreffen.

Die Farbstoffe der Patentblaureihe[1]), deren Leukobasen z. B. durch die Typen

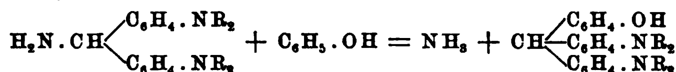


repräsentirt werden, stellt man nach Methoden dar, welche vom m-Nitrobenzaldehyd ausgehen. Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[2]) hat nun gefunden, dafs die Oxyleukobasen dieser Reihe sich einfacher aus den entsprechenden Leukosulfosäuren



durch Alkalischmelze darstellen lassen. Bei Anwendung von Disulfosäuren kann die Schmelze so geleitet werden, dafs entweder eine oder beide Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden; im letzteren Falle werden die entsprechenden Dioxyleukobasen erhalten.

Analog zusammengesetzte Körper stellten Sandoz und Co. in Basel[3]) dar durch Condensation von Leukauramin mit Phenolen, Phenolcarbonsäuren u. s. f.:



Hier nimmt aber die OH-Gruppe die p-Stellung zum Methankohlenstoff ein, und die durch Oxydation zu erhaltenden Farbstoffe gehören nicht der Gruppe des Patentblaues an, sondern es sind Zwischenglieder der Rosanilin- und Auringruppe. Als brauchbar werden die Combinationen mit Resorcin, Pyrogallol, α- und β-Naphtol, sowie mit einer Anzahl von Oxycarbonsäuren bezeichnet.

Rein blaue basische Farbstoffe der Rosanilinreihe wurden bisher, abgesehen von den phenylirten Rosanilinen, nur durch Condensation substituirter α-Naphtylamine mit alkylirten Diamidobenz-

---

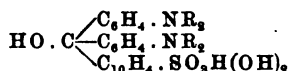
[1]) Jahrb. 2, 457. — [2]) D. R.-P. 82223 v. 9. Nov. 1894. — [3]) D. R.-P. 81677 v. 15. Jan. 1893; vergl. Jahrb. 1, 458; ferner D. R.-P. 64270 v. 27. Mai 1891; 68144 v. 22. Aug. 1891.

hydrolen erhalten (Victoriablau, Nachtblau). Die Farbenfabriken Bayer[1]) stellen Producte von ähnlichem Charakter dar, indem sie Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit Säurederivaten der dialkylirten m-Phenylendiamine condensiren, und die so entstandenen Leukobasen

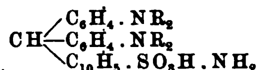


oxydiren. Die Operationen können mit demselben Erfolge auch in anderer Reihenfolge ausgeführt werden.

Die im vorigen Jahre besprochene Darstellung von Derivaten des Diphenylnaphtylmethans[2]) ist neuerdings auf eine ganze Anzahl neuer Körper ausgedehnt worden[3]). Erwähnt sei, dafs die vom 1,2-Dioxynaphtalin abgeleiteten Beizfarbstoffe, wie

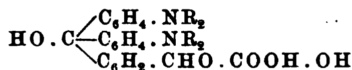


direct durch Condensation von Benzhydrol mit der entsprechenden 1,2-Dioxynaphtalinsulfosäure und darauf folgende Oxydation erhalten werden können; ferner, dafs die Oxydation der Leukokörper



zu Farbstoffen noch besser gelingt, wenn sie vorher mit sulfirenden Mitteln behandelt werden. In diesem Falle begünstigt der Eintritt weiterer Sulfogruppen die Oxydation in der Weise, dafs fast theoretische Ausbeute erreicht wird.

Aus den Aldehydo-o-Oxycarbonsäuren erhielt die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin[4]) durch Combination mit aromatischen Basen und Oxydation Beizfarbstoffe; z. B. aus der „Aldehydosalicylsäure“, $C_6H_3 : CHO . OH . COOH$:



Dieselben färben auf Chrombeize blau bis violettblau.

Ueber Corallin und Rosolsäure hat K. Zulkowski[5]) eine umfangreiche Arbeit publicirt. In dem aus reinem Phenol hergestellten Corallin constatirte er aufser dem Aurin noch zwei Farbstoffe, $C_{20}H_{16}O_4$ und $C_{22}H_{16}O_5$; ferner zwei isomere farblose Körper, $C_{19}H_{14}O_4$. — Im Corallin aus Phenol und o-Kresol

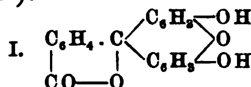
---

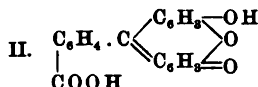
[1]) D. R.-P. 81374 v. 27. Febr. 1894; 82268 v. 16. März 1894; 82270 v. 31. Mai 1894; 82570 v. 2. März 1894. — [2]) Jahrb. 4, 528. — [3]) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R.-P. 79320 v. 8. März 1894; Farbenf. Bayer, D. R.-P. 80510 v. 12. October 1892. — [4]) D. R.-P. 80950 v. 3. Mai 1894. — [5]) Monatsh. f. Chem. 16, 358.

wurden aufser den genannten noch die Körper $C_{24}H_{20}O_4$, $C_{22}H_{18}O_4$, $C_{20}H_{16}O_5$ und $C_{20}H_{10}O_5$ aufgefunden. — Durch Diazotiren des reinen, von p-Rosanilin freien Rosanilins wurden (statt der früher von Gräbe und Caro erhaltenen Rosolsäure) angeblich die Körper $C_{25}H_{22}O_4$ und $C_{23}H_{20}O_4$ erhalten.

Auf dem Gebiete der Phtaleïne ist über Untersuchungen zu berichten, welche die Constitution des Fluoresceïns zum Gegenstande haben. Es handelt sich dabei um zwei ganz verschiedene Gesichtspunkte: 1. die Frage nach der chinoiden Bindung der Atome; 2. diejenige nach der relativen Stellung der substituirenden Gruppen.

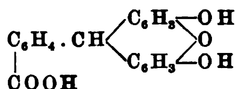
Bezüglich der ersten Frage ist seit mehreren Jahren neben der bisher üblichen Lactonformel (I) die Chinonformel (II) discutirt worden[1]:



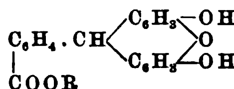


Das abgelaufene Jahr brachte zwei Experimentaluntersuchungen zur Klärung dieser Frage. R. Nietzki und P. Schröter[2]) untersuchten eine Anzahl Aether bezw. Ester des Fluoresceïns. Sie erhielten einen „Fluoresceïn-Carboxylester", indem sie zunächst Fluorescin mittelst Alkohol und Salzsäure esterificirten und den so erhaltenen Fluorescinester[3]) in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydirten.

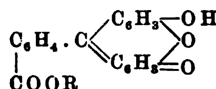
Nach seiner Bildung kann der letztere nur als Carboxylester aufgefafst werden:



Fluorescin



Fluorescinester

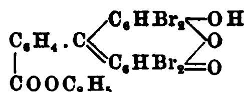


Fluoresceïncarboxylester.

Während Fluorescin und Fluorescinester farblose Körper sind, bildet der Carboxylester des Fluoresceïns grün schillernde Krystalle, welche sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe und Fluorescenz lösen. Der Ester ist leicht verseifbar; mit Brom giebt er das längst bekannte Erythrin, welches daher, entgegen der im vorigen Berichte mitgetheilten Auffassung, gleichfalls ein Carboxylester

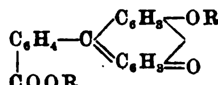
---

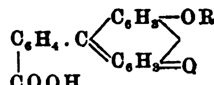
[1]) Jahrb. 2, 459 (1892); 3, 465 (1893); 4, 529 (1894). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 44 (1895). — [3]) Derselbe wurde schon früher von J. Herzig dargestellt (Jahrb. 2, 463).



sein mufs.

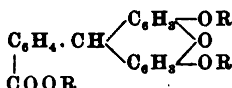
Der Fluoresceïncarboxylester wurde dann mittelst Bromäthyl und Natriumäthylat weiter in einen gefärbten Fluoresceïndiäthyläther übergeführt, und dieser durch vorsichtige Verseifung in Fluoresceïnhydroxyläther:



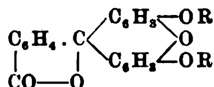


Auch der Hydroxyläther hat gelbe Farbe und löst sich in Alkali mit grüner Fluorescenz. Mit Essigsäureanhydrid giebt er ein farbloses Acetat; mit Brom gleichfalls eine farblose Verbindung.

Es wurde sodann die Einwirkung von Aethylbromid auf Fluoresceïnsalze einem sorgfältigen Studium unterworfen, wodurch die älteren Angaben Baeyer's zum Theil ergänzt und berichtigt worden sind. Dabei entstanden die beiden oben erwähnten Monoäther (Carboxyl- und Hydroxyläther) und der gefärbte Diäthyläther; aufserdem aber noch ein zweiter Diäthyläther, welcher im reinen Zustande farblos und frei von Fluorescenz ist. Der gefärbte Diäthyläther hat sich schliefslich als identisch mit Baeyer's angeblichem Monoäthyläther erwiesen; der farblose Diäthyläther ist wahrscheinlich mit Baeyer's Diäthyläther und auch mit der von O. Fischer und E. Hepp [1]) erhaltenen Verbindung identisch. Er wurde auch aus dem Herzig'schen Fluorescinäthyläther erhalten. Dieser giebt bei weiterer Alkylirung das Triäthylfluorescin:



und dieses liefert durch Verseifung und Oxydation den farblosen Fluoresceïndiäthyläther. Letzterem kann demnach nur die Formel

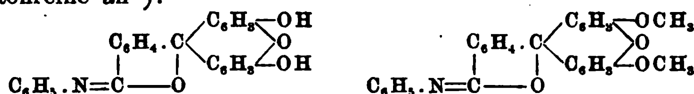


zugeschrieben werden. Er ist, nebst dem oben erwähnten farblosen Acetat des Hydroxylmonoäthers, das einzige Alkylderivat des Fluoresceïns, welchem unzweifelhaft die Lactonformel zukommt.

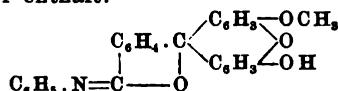
---

[1]) Jahrb. 4, 530.

Zu ganz analogen Ergebnissen gelangten O. Fischer und E. Hepp [1]) bei der Fortsetzung ihrer im vorigen Jahre besprochenen Arbeit. Sie stellten einen gefärbten Dimethyläther und einen gleichfalls gefärbten Monomethyläther des Fluoresceïns dar; ferner das Anilid des letzteren, welches ebenso farblos ist wie dasjenige des Fluoresceïns. Diese beiden Körper gehören daher auch der Lactonreihe an [2]):



Es wird schliefslich die interessante Thatsache constatirt, dafs bei den Aniliden des Fluoresceïns die Fluorescenz von einer bestimmten Hydroxylgruppe abhängig ist. Das Fluoresceïnanilid zeigt schön grüne Fluorescenz in alkalischer Lösung, das Anilid des Dimethyläthers zeigt sie weder in neutraler noch alkalischer Lösung, wohl aber in Lösungen von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure. Aber auch das Monomethylanilid, welches noch ein Phenolhydroxyl enthält:



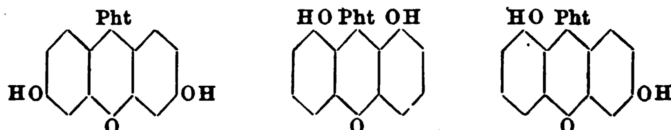
fluorescirt nicht in alkalischer Lösung. Es ist also nur eine Hydroxylgruppe, welche dem Anilid die Fähigkeit der Fluorescenz in alkalischer Lösung verleiht, und zwar diejenige, welche auch in den chinoiden Abkömmlingen als Phenolhydroxyl vorhanden ist. Wird diese Gruppe alkylirt, so hört die Fluorescenz auf.

Die Frage der chinoiden oder lactonartigen Structur der Phtaleïne ist ferner auch von J. Herzig und H. Meyer [3]) in einer vorläufigen Mittheilung beleuchtet worden, und sind die bestimmten Ergebnisse ihrer Untersuchung abzuwarten.

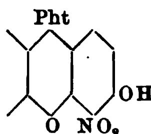
Die Frage nach der Stellung der substituirenden Gruppen im Fluoresceïnmolekül schien durch die Arbeiten R. Meyer's [4]) im Sinne der p-Stellung beider gegenüber dem Phtalsäurereste entschieden. Mit Recht hat aber C. Graebe [5]) darauf hingewiesen, dafs die bis dahin vorliegenden experimentellen Daten auch noch zwei andere Formeln zulassen, nämlich eine symmetrische o-o- und eine unsymmetrische o-p-Formel, im Ganzen also drei:

---

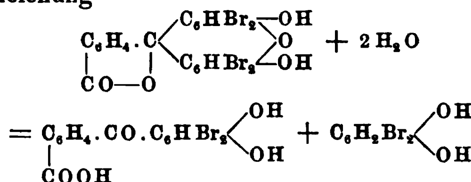
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 396 (1895). — [2]) Die obigen Formeln entsprechen der von O. Fischer und E. Hepp in ihrer letzten Abhandlung ausgedrückten Anschauung und weichen hinsichtlich der Stellung des Anilinrestes von ihrer früheren Formulirung ab (s. Jahrb. 3, 467). Bewiesen ist diese Stellung weder im einen noch im anderen Sinne. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3258 (1895). — [4]) Jahrb. 1, 453 (1891); 2, 461 (1892). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 28 (1895).



Graebe hat zugleich einige, freilich meist negative Gründe angeführt, welche ihm für die zweite oder wenigstens für die dritte Formel zu sprechen schienen. Diese Zweifel an der früheren Auffassung sind aber bald durch die Thatsachen beseitigt worden. Zunächst theilte L. Matras [1]) mit, dafs bei der Spaltung des Dinitrofluoresceïns durch Kalilauge das flüchtige, bei 85° schmelzende Nitroresorcin entsteht, welchem wahrscheinlich die Formel $OH.NO_2.OH = 1:2:3$ zukommt. Hiernach konnte wenigstens in der einen Hälfte des Dinitrofluoresceïnmoleküls der Phtalsäurerest nicht zwischen den beiden Resorcinsauerstoffatomen stehen, und es mufste mindestens das eine der beiden Hydroxyle die p-Stellung zum Phtalsäurereste einnehmen:



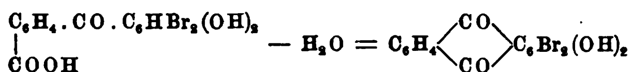
Der bestimmte Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist dann kurz darauf durch G. Heller [2]) geführt worden. Durch Erhitzen von Eosin mit concentrirter Natronlauge erhielt Baeyer [3]) eine von ihm als Dibrommonoresorcinphtaleïn bezeichnete Verbindung, welche ihrer Constitution nach eine Dibromdioxybenzoylbenzoësäure ist; ihre Bildung durch Spaltung des Eosins erfolgt im Sinne der Gleichung



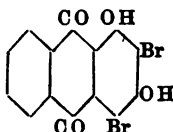
Es ist nun Heller gelungen, diesen Körper durch Erwärmen mit Schwefelsäure zu einem Anthrachinonderivate zu condensiren, nämlich zu dem von H. Plath [4]) beschriebenen Dibromxanthopurpurin:

---

[1]) Chem.-Ztg. 19, 408. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 312 (1895). — [3]) Liebig's Ann. 183 (1876), 56. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1204 (1876).



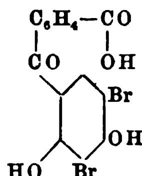
Letzterem Körper kann hiernach nur die Formel



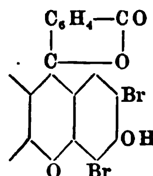
zukommen, woraus sich für die Dibromdioxybenzoylbenzoësäure die Alternative



ergiebt. Formel II ist aber ausgeschlossen, weil die o-Stellung des einen der Sauerstoffatome gegenüber dem Phtalsäurerest im Fluoresceïnmolekül bewiesen ist. — Hiernach mufs im Eosin — und somit auch im Fluoresceïn — wenigstens die eine Hydroxylgruppe die p-Stellung zum Phtalsäurereste einnehmen:

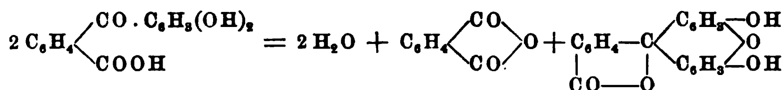


Dibromdioxybenzoylbenzoësäure



Eosin.

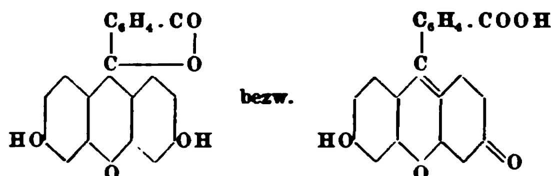
Dasselbe wurde dann für die zweite Hälfte des Moleküls von R. Meyer und H. Meyer bewiesen[1]). Baeyer hat gefunden, dafs die durch Spaltung des Fluoresceïns entstehende Dioxybenzoylbenzoësäure beim Erhitzen unter Abspaltung von Phtalsäureanhydrid wieder Fluoresceïn liefert[2]):



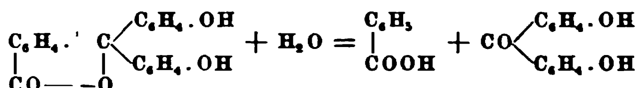
Die aus dem Eosin entstehende Dibromdioxybenzoylbenzoësäure zeigt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt genau das gleiche Verhalten: es sublimirt Phtalsäureanhydrid und im Rückstande bleibt Eosin. Der so erhaltene Farbstoff erwies sich als völlig identisch mit dem durch Bromiren von Fluoresceïn bereiteten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1576 (1895). — [2]) Liebig's Ann. 183, 25.

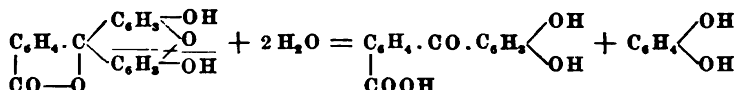
Dieser Wiederaufbau des Eosions aus 2 Mol. seines eigenen Spaltungsstückes beweist unzweifelhaft dessen symmetrischen Bau, soweit es sich um die Stellung der Brom- und Sauerstoffatome in den Resorcinresten handelt. Daraus aber ergiebt sich mit Nothwendigkeit die p-Stellung auch des zweiten Hydroxyls, womit die symmetrische p-p-Formel bewiesen ist:



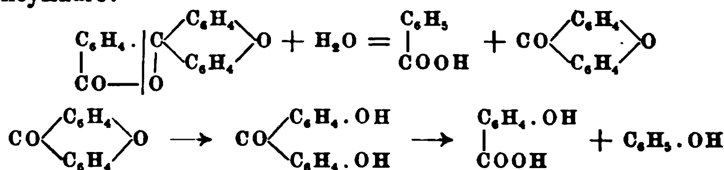
Im Verlaufe dieser Untersuchungen wies R. Meyer[1]) noch darauf hin, dafs die Phtaleïne durch schmelzendes Alkali in zwei verschiedenen Richtungen gespalten werden. Während Phenolphtaleïn dabei in Benzoësäure und p-Dioxybenzophenon zerfällt:



giebt Fluoresceïn Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure:

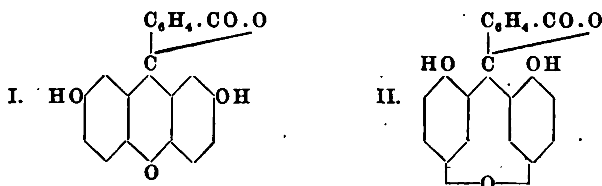


Fluoran verhält sich wie Phenolphtaleïn; es zerfällt zunächst in Benzoësäure und Xanthon; letzteres geht dann unter Wasseraufnahme in o-Dioxybenzophenon über, und bei energischer Einwirkung des Alkalis spaltet dieses sich endlich in Phenol und Salicylsäure:



Dem Hydrochinonphtaleïn mufs nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse eine der beiden folgenden Formeln zugeschrieben werden:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 428 (1895).



Nach I. wäre es ein Fluoranderivat und enthielte den sehr beständigen Pyronring; nach II. wäre es eine anhydridartige Verbindung, und der in ihm anzunehmende Achtring sollte voraussichtlich leicht zu sprengen sein. R. Meyer und H. Meyer [1]) haben diese Alternative zu entscheiden gesucht.

Nach verschiedenen negativen Ergebnissen wurde das Hydrochinon in alkalischer Lösung benzoylirt (Schotten-Baumann'sche Methode). Es war anzunehmen, dafs ein Körper von der Formel I. ein Dibenzoat, II. dagegen unter Sprengung des Anhydridringes ein Tetrabenzoat geben würde. Der Versuch ergab ein Dibenzoylhydrochinonphtaleïn, $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$ [2]). Ein sicherer Schlufs auf die Constitution des Phtaleïns kann hieraus aber doch noch nicht gezogen werden. — Bei Gelegenheit dieser Untersuchung wurde u. A. ein schön krystallisirtes, sehr schwer lösliches Imidohydrochinonphtaleïn, $C_{20}H_{13}NO_4$, erhalten, welches sich ganz dem Imidophenolphtaleïn [3]) und dem Diimidophenolphtaleïn [4]) anschliefst. Es ist farblos und wird von Alkalien farblos gelöst.

Von weiteren auf Phtaleïne bezüglichen Untersuchungen sind noch die folgenden zu erwähnen.

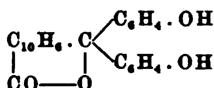
A. Classen und W. Löb [5]) haben durch Jodirung des Phenolphtaleïns nach verschiedenen Methoden das Tetrajodphenolphtaleïn, $C_{20}H_{10}J_4O_4$, dargestellt. Es ist ein weifser Körper und bildet mit Alkalien rein blaue wasserlösliche Salze. Durch Wasseraufnahme geht es offenbar unter Sprengung des Lactonringes in die Säure $C_{20}H_{12}O_5J_4$ über. — Das Tetrajodphenolphtaleïn besitzt stark antiseptische Eigenschaften und soll für therapeutische Zwecke verwendet werden [6]).

R. v. Rothenburg [7]) hat gelegentlich darauf hingewiesen, dafs die Fluoresceïnschmelze nicht immer ein einwandsfreier Beweis

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2959 (1895). — [2]) Da die beiden in Frage kommenden Formeln nur geringe Unterschiede im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte aufweisen, so wurde die Zusammensetzung noch durch Molekulargewichtsbestimmungen und eine für diesen Zweck von den Verff. ausgearbeitete Methode zur directen Bestimmung von Benzoylgruppen controlirt [Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2965 (1895)]. — [3]) Jahrb. 4, 531 (1894). — [4]) Baeyer u. Buckhardt, Liebig's Ann. 202, 111. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1603 (1895). — [6]) Vergl. Cap. Pharmac. Chemie, S. 248. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 578.

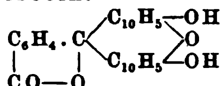
für die Anwesenheit von Dicarbonsäuren ist, da fluoresceïnartige Schmelzen unter Umständen auch ohne diese mit Resorcin erhalten werden können. Die Rhodaminschmelze soll sicherere Resultate geben.

G. F. Jaubert[1]) stellte aus Naphtalsäureanhydrid und Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das Phenolnaphtaleïn:



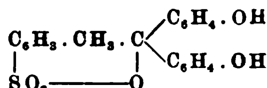
dar. Es konnte als mikrokrystallinisches, weifses Pulver erhalten werden, welches sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe löst (etwas bläulicher als Phenolphtaleïn). Es bildet ein Chlorid, $C_{24}H_{14}O_2Cl_2$, und ein Oxim, $C_{24}H_{16}O_3 . NOH$.

Ein Naphtofluoresceïn:



stellten die Farbenfabriken Bayer[2]) durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Naphtoresorcin, $1,3\text{-}C_{10}H_6(OH)_2$, dar. Während gewöhnliches Fluoresceïn Seide in gelben Tönen färbt, erzeugt das Naphtofluoresceïn in einer mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung rothe Färbungen.

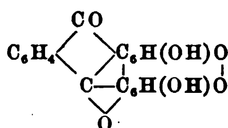
Phtaleïnartige Derivate der o-Sulfocarbonsäuren untersuchte J. A. Lyman[3]). Aus o-Sulfo-p-Toluylsäure und Phenol erhielt er den Körper



Mit mehrwerthigen Phenolen wurden Producte erhalten, denen zum Theil sehr complicirte Formeln zugeschrieben werden. Doch sind alle diese Substanzen — auch das oben formulirte Phenolderivat — amorph und offenbar nicht genügend charakterisirt. — Aehnlich erhielt J. E. Gilpin[4]) aus o-Sulfobenzoësäure und Orcin angeblich eine Mischung von Di- und Tetraorcinsulfophtaleïn, welche sich in Alkalien mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löst.

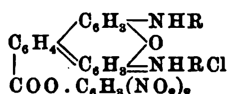
Prud'homme[5]) hat gefunden, dafs das Cöruleïn sich mit Anilin zu einem blauen basischen, übrigens wenig echten Farbstoff condensirt. — Die Constitution des Cöruleïns drückt Verfasser durch die Formel

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 991 (1895). — [2]) D. R.-P. 84990 vom 10. Februar 1895. — [3]) Amer. Chem. Journ. 16, 513. — [4]) Ibid. 16, 528. — [5]) Bull. soc. chim. 11, 1136.



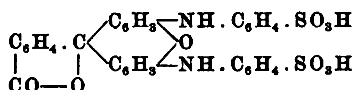
aus, in welcher die beiden, zu den chinonartig gebundenen Sauerstoffatomen in o-Stellung befindlichen Hydroxyle die hervorragenden beizenfärbenden Eigenschaften des Körpers erklären sollen.

Die Darstellung der im vorigen Jahrgange [1]) erwähnten „Nitrorosamine" ist neuerdings auf Körper des Typus

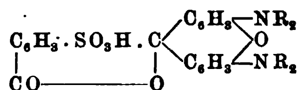


ausgedehnt worden [2]), welche bei gleicher Seifenechtheit tannirte Baumwolle bedeutend gelbstichiger anfärben, als die früher dargestellten tertiären Verbindungen.

Eine Rhodaminsulfosäure



erhielt die Act.-Ges. für Anilinfabr. [3]) durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit m-Oxydiphenylaminsulfosäure [4]). Es ist ein rother Farbstoff für Wolle und Seide, verschieden von dem durch Sulfuriren des symmetrischen Diphenylrhodamins entstehenden Producte [5]). — Andererseits stellten die Farbw. Höchst [6]) sulfurirte Rhodamine



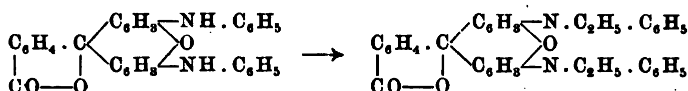
dar durch Condensation von β-Sulfophtalsäure mit Resorcin, Ueberführen des so gewonnenen Sulfofluoresceïns in das Chlorid und Umsetzung des letzteren mit aliphatischen oder aromatischen Aminen. Sie besitzen ausgesprochenen Säurecharakter und färben blaustichiger als die nicht sulfurirten Rhodamine.

Die aus Fluoresceïnchlorid oder Dichlorfluoresceïnchlorid einerseits und primären aromatischen Basen andererseits entstehenden symmetrischen Rhodamine [7]) lassen sich durch Einwirkung von

---

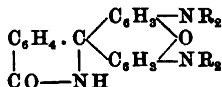
[1]) Jahrb. 4, 532. — [2]) Farbw. Höchst, D. R.-P. 79673 v. 21. März 1893. — [3]) D. R.-P. 80065 v. 26. August 1893. — [4]) Jahrb. 4, 482. — [5]) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R.-P. 46807 v. 29. April 1888. — [6]) D. R.-P. 84773 v. 5. Mai 1895. — [7]) Farbw. Höchst, D. R.-P. 49057 v. 1. September 1888.

Halogenalkylen in Gegenwart von Alkali in neue Producte überführen [1]), z. B.:

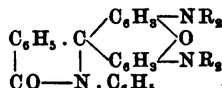


in denen die eingeführten Alkoholradicale sehr fest gebunden sind. Mit der Sulfosäure des äthylirten Körpers werden bedeutend gelbstichigere und lebhaftere Färbungen erzielt, als mit dem nicht äthylirten Farbstoff.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Rhodamine der Phtalsäure und der Bernsteinsäure entstehen farblose, stickstoffreichere Verbindungen [2]), welche sich von den Ausgangskörpern dadurch unterscheiden, dafs ein Sauerstoffatom durch die Imidgruppe ersetzt ist; also etwa:



entsprechend dem Imidophenolphtaleïn. Durch Behandlung mit wasserentziehenden Agentien gehen diese Imidorhodamine glatt in neue Farbstoffe über, welche den ursprünglichen Rhodaminen ähnlich sind, aber blauer färben als diese. Ihre Constitution ist vorläufig ungewifs. — Ebenso wie durch Ammoniak werden die Rhodamine auch durch primäre aromatische Amine in farblose Imide bezw. Anilide übergeführt [3]), wahrscheinlich:



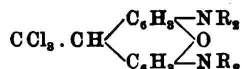
auch diese gehen durch Wasserabspaltung in neue Farbstoffe über. — Dafs auch durch Umsetzung — oder vielleicht Addition (?) — von tertiären Basen mit Rhodaminen eigenthümliche Farbstoffe entstehen, wurde bereits im vorigen Jahre erwähnt [4]); derartige Producte werden auch mit substituirten Aminen erhalten, wie z. B. m-Nitrodimethylanilin [5]). — Ferner verbinden sich die Rhodamine unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid mit Phenolen [6]). Die erhaltenen Farbstoffe sind in Wasser schwer löslich; durch Alkalien werden sie leicht wieder in ihre Componenten gespalten. Sie

---

[1]) Farbw. Höchst, D. R.-P. 79856 v. 26. August 1892; 80777 v. 29. October 1892. — [2]) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R.-P. 81264 v. 8. December 1893. — [3]) Farbw. Höchst, D. R.-P. 80153 v. 5. Juli 1893; Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R.-P. 81958 v. 8. December 1893. — [4]) Jahrb. 4, 533. — [5]) Farbw. Höchst, D. R.-P. 81957 v. 1. October 1893. — [6]) Id., D. R.-P. 84656 v. 1. October 1893.

färben blauer und echter, als die zu ihrer Darstellung benutzten Rhodamine.

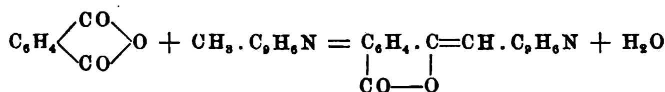
In einem Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabr.[1]) wird endlich eine Reihe von Körpern als „Farbstoffe der Rhodamingruppe mittelst Chloralhydrat“ beschrieben, welche wahrscheinlich Diphenylmethanderivate sind, und der Pyroningruppe zuzuweisen sein dürften. Um sie darzustellen, werden zunächst gleiche Moleküle Chloralhydrat und eines dialkylirten m-Amidophenols durch blofses Zusammenreiben zu farblosen Zwischenproducten condensirt, welche dann weiter beim Erwärmen mit einem zweiten Molekül eines Dialkyl-m-Amidophenols zu Leukobasen zusammentreten. Die letztere Reaction ist eine sehr heftige und mufs durch Zusatz indifferenter und trockener Verdünnungsmittel, wie Sand, Kochsalz u. dergl., oder durch Luftkühlung — Ausbreiten in dünner Schicht — gemäfsigt werden. Vermuthlich entsprechen die so gebildeten Leukokörper der Formel



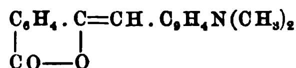
Durch Oxydation werden sie zunächst in grünblaue Zwischenproducte übergeführt, welche sich in wässeriger Lösung in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell in die rothen Farbstoffe verwandeln. Letztere lösen sich in Wasser und Alkohol mit bläulichrother Farbe und gelber Fluorescenz. Sie färben Wolle in rhodaminähnlichen Tönen, tannirte Baumwolle violettroth. — Die Natur der grünen Zwischenproducte mufs dahingestellt bleiben.

Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

Das von E. Jacobsen und C. L. Reimer 1883 entdeckte Chinophtalon, dessen Sulfosäure als Chinolingelb in der Technik bekannt ist, wird als eine Art Phtaleïn des Chinaldins aufgefafst:



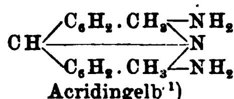
G. Panajotow[2]) hat nun durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit o-p-Dimethylchinaldin das homologe Dimethylchinophtalon:



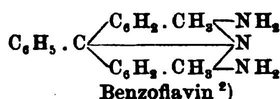
[1]) D. R.-P. 81042 v. 12. Mai 1894. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1511 (1895).

erhalten. Es gleicht dem Chinophtalon und wurde noch in eine Sulfosäure und ein Mononitroderivat übergeführt.

Durch Condensation von Aldehyden mit m-Diaminen, Abspaltung von Ammoniak und Oxydation der zuerst gebildeten Leukobasen entstehen bekanntlich gelbe bezw. rothgelbe Acridinfarbstoffe; so aus Formaldehyd bezw. Benzaldehyd mit m-Toluylendiamin:

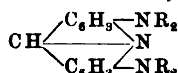


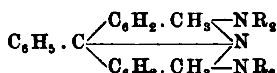
Acridingelb[1])



Benzoflavin[2])

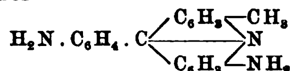
Durch Alkylirung dieser Körper erhielt die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[3]) orangegelbe bis orangerothe Farbstoffe, welche, ähnlich dem Phosphin, besonders zum Färben des Leders empfohlen werden. Sie sind zum Theil jedenfalls mit den mittelst der alkylirten m-Diamine bereiteten, als Acridinorange bezeichneten Producten[4])



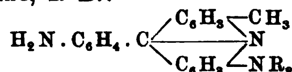


identisch bezw. homolog.

Vor drei Jahren wurde berichtet[5]), dafs die Farbwerke Höchst durch Erhitzen von p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und m-Nitranilin mit etwas Eisenchlorid ein Chrysanilin von der muthmafslichen Formel



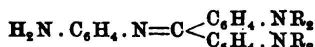
dargestellt haben. Inzwischen ist dieses Verfahren durch mehrere Zusatzpatente erweitert worden[6]). Ersetzt man das m-Nitranilin durch andere m-Nitrokörper, so erhält man je nach der Natur der letzteren entweder denselben Farbstoff oder dessen Homologe; wendet man alkylirte Nitramine an, so resultiren mono- bezw. dialkylirte Chrysaniline, z. B.:



Gelbe bis braune phosphin-(chrysanilin-)ähnliche Farbstoffe erhielt ferner die Bad. Anilin- u. Sodafabr.[7]) aus den m-Amidophenyl- bezw. m-Amidotolylauraminen:

---

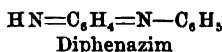
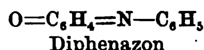
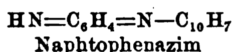
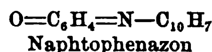
[1]) A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. 52324 v. 27. Juni 1889. — [2]) K. Oehler, D. R.-P. 43714 v. 28. Juli 1887 nebst Zusatzpatenten. — [3]) D. R.-P. 79703 v. 23. Mai 1894. — [4]) Jahrb. 1, 465; 3, 471. — [5]) Ibid. 2, 465. — [6]) D. R.-P. 78377 v. 2. Juni 1894; 79263 v. 14. Juni 1894; 79585 v. 12. Mai 1894; 79877 v. 12. Juni 1894; 81048 v. 28. September 1894. — [7]) D. R.-P. 82989 v. 16. December 1894.



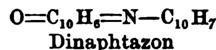
Die Chlorhydrate dieser Körper verwandeln sich beim Erhitzen sowohl für sich, als in Gegenwart von freiem oder salzsaurem m-Phenylendiamin bezw. m-Toluylendiamin mit oder ohne Zuhülfenahme eines Condensationsmittels in die neuen Farbstoffe. Diese lösen sich in Wasser leicht mit braungelber Farbe und grüngelber Fluorescenz; während die Auramine, aus denen sie hervorgingen, durch Kochen ihrer angesäuerten Lösungen in Keton und m-Diamin zerfallen, bleiben die neuen Chrysaniline unter diesen Umständen unverändert. Sie färben tannirte Baumwolle und Leder bräunlichgelb. Ob es wahre Phenylacridinderivate sind, mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

Chinonimidfarbstoffe.

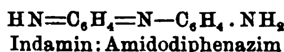
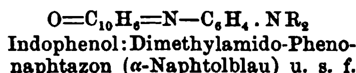
R. Möhlau und K. Uhlmann haben eine gröfsere Arbeit über „Chinazin- und Oxazinfarbstoffe" veröffentlicht[1]), an deren Spitze sich einige Nomenclaturvorschläge finden. Unter dem Namen „Chinazinfarbstoffe" werden die Indamine und Indophenole zusammengefafst. Im Anschlusse an die vor einigen Jahren von R. Nietzki eingeführte Unterscheidung der Oxazinkörper als Oxazime und Oxazone[2]) werden speciell die Indamine als Azime, die Indophenole als Azone bezeichnet. Die zu Grunde liegenden Chromogene erhalten dann folgende Namen:





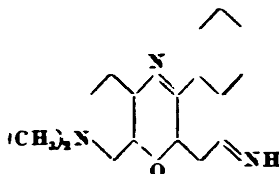
Hiernach wären beispielsweise:

Es wurden nun mit Hülfe des aus Dibrom-p-Amidophenol gewonnenen Dibromchinonchlorimides einige zweifach gebromte Azone dargestellt, welche sich zum Theil wegen ihrer gröfseren Krystallisationsfähigkeit besser zur Untersuchung eignen als die

[1]) Liebig's Ann. 289, 90. — [2]) Jahrb. 2, 467.

ungebromten Farbstoffe. Von den bearbeiteten Oxazimkörpern seien erwähnt: das **Dimethylamidophenonaphtoxazim**, bezw. dessen Chlorhydrat, $HN{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{O}{>}C_6H_3 . N(CH_3)_2 . HCl$, welches auch **Methylnilblau** genannt wird[1]. Aus demselben wurde die freie Farbbase zunächst im wasserhaltigen Zustande, $C_{13}H_{15}N_3O . H_2O$, abgeschieden; diese geht aber bei 120° in die wasserfreie Base, $C_{13}H_{15}N_3O$ =

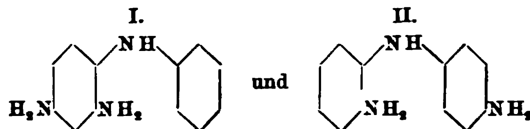


über. — Die entsprechende Diäthylverbindung wurde als **Aethylnilblau** bezeichnet.

Von Oxazonen wurden dargestellt und untersucht das **Dimethylamidophenonaphtoxazon**, $O{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{O}{>}C_6H_3 . N(CH_3)_2$, welches das dem α-Naphtolblau, $O{=}C_{10}H_6{=}N . C_6H_4 . (CH_3)_2$, entsprechende Glied der Oxazonreihe bildet, sowie die analoge Aethylverbindung. Ersteres wird durch Einwirkung von salzsaurem Nitroso-m-Amidophenol auf eine siedende Lösung von α-Naphtol in Eisessig erhalten. — Am Schlusse der Arbeit wird eine Anzahl Absorptionsspectren von Farbstoffen der Chinonimidgruppe mitgetheilt.

Die Spectren der Indophenole sind auch von **Bayrac** und **Camichel**[2]) untersucht worden. In denselben ist besonders charakteristisch ein schmaler, aber heller rother Streifen, welcher bei verschiedenen Indophenolen stets an derselben Stelle erscheint, wenn die Concentration der Lösungen bei gleichen Lösungsmitteln dem Molekulargewichte der Farbstoffe proportional gehalten wird.

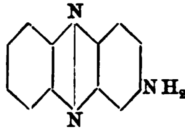
R. **Nietzki**[3]) hat in Verbindung mit mehreren Schülern eine Anzahl von Amido- und Oxyamidoderivaten des Diphenylamins auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Chinonimidkörpern untersucht. Dabei ergab sich Folgendes. Von den beiden **Diamidodiphenylaminen**



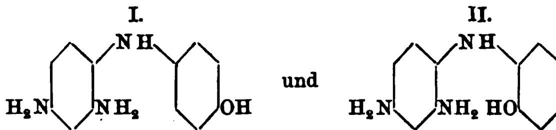
---

[1]) Vergl. Jahrb. 2, 468 f. — [2]) Compt. rend. 122, 193. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2969 (1895).

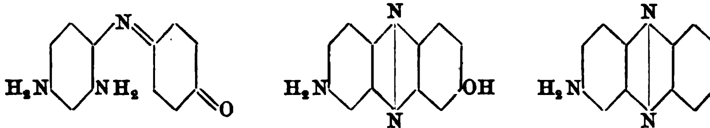
bildet keines ein Indamin, II. dagegen ein Azin:



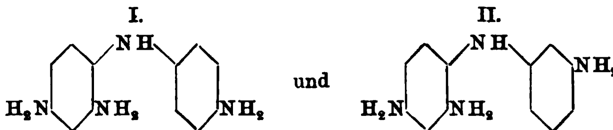
Von den beiden Oxydiamidodiphenylaminen



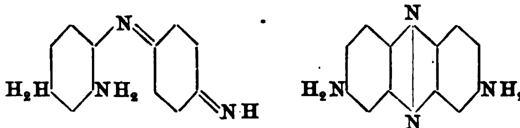
bildet nur I. ein Indamin bezw. Indophenol, beide dagegen Azine:



Von den beiden Triamidokörpern



bildet I. Indamin und Azin:



II. dagegen keins von beiden.

Daraus werden folgende Regeln abgeleitet:

I. Für die Indaminbildung ist es nöthig, dafs in beiden Kernen des Diphenylamins die p-Stellen zum Imidstickstoff durch NH_2- oder OH-Gruppen besetzt sind.

II. Azinbildung tritt ein, wenn in einem Kern eine o-, im anderen eine p-Stellung in entsprechender Weise besetzt ist.

III. Sind in beiden Kernen die o-Stellen besetzt, wie im Oxydiamidodiphenylamin II, so wird eines der vorhandenen Radicale ausgeschieden.

Etwas abweichend von dem bisher üblichen Modus stellte H. P. Bayrac[1]) die Indophenole durch gemeinsame Oxydation von p-Diaminen und Phenolen, statt in alkalischer, in essigsaurer Lösung dar. Er beschreibt eine Anzahl derselben, und benutzt sie ferner zu einer bequemen Darstellung der p-Chinone. Letztere gründet sich auf die Zersetzung der Indophenole durch verdünnte Schwefelsäure, durch welche sie glatt in das entsprechende Chinon und p-Diamin gespalten werden:

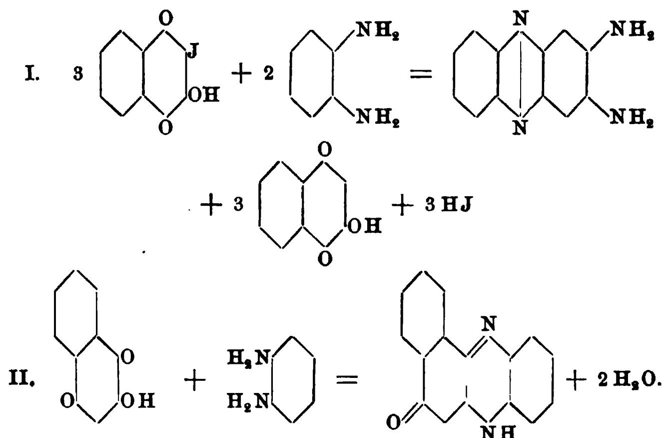


$$N\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_6H_4.NR_2}{<C_6H_4{=}O} + H_2O = H_2N.C_6H_4.NR_2 + O{=}C_6H_4{=}O.$$

Ueber die Bildung von Indophenolen durch Oxydation ihrer Componenten im Organismus haben F. Röhmann u. W. Spitzer[2]), im Anschlusse an ältere Beobachtungen von P. Ehrlich, interessante Mittheilungen gemacht, über welche in dem Capitel Physiologische Chemie, S. 242 f., berichtet ist.

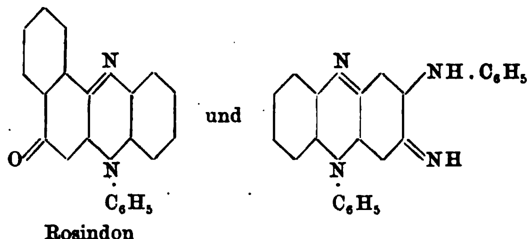
In dem salzsauren Methylenblau kann der Chlorgehalt nicht unmittelbar durch Silberlösung bestimmt werden, sondern erst nach Zerstörung der Farbstoffe. Nach W. Lenz[3]) wird dies zweckmäfsig mittelst Permanganat bewirkt, wobei man so verfahren kann, dafs sich auch zugleich der Schwefelgehalt bestimmen läfst.

F. Kehrmann und B. Mascioni[4]) haben durch Einwirkung von Jodoxy-α-Naphtochinon auf o-Phenylendiamin, neben Diamidophenazin, das α-Naphteurhodol erhalten. Ersterer Körper ist das bekannte Oxydationsproduct des o-Phenylendiamins, und der Vorgang wird demnach in die beiden folgenden Phasen zerlegt:



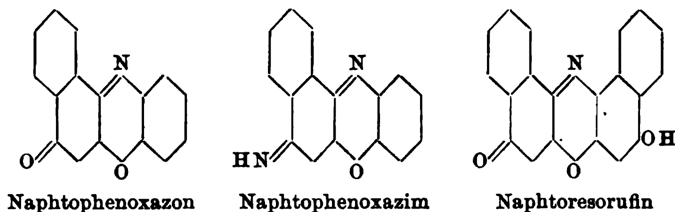
[1]) Bull. soc. chim. 11, 1129, 1130, 1131. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 569 (1895). — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 39. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 345 (1895).

In analoger Weise wird durch Umsetzung von Phenyl-o-Phenylendiamin, $C_6H_4 . NH_2 . NHC_6H_5$, erhalten:



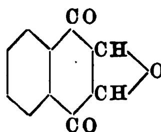
Rosindon

Wie schon im vorigen Jahre berichtet[1]), hat F. Kehrmann durch Oxydation des 1-Amido-2, 4-Dioxynaphtalins das Naphtoresorufin (Oxynaphtoxazon) erhalten. Die Arbeit ist jetzt ausführlicher mitgetheilt worden[2]); in ihrem Verlaufe wurden besonders die folgenden Körper näher charakterisirt:



Naphtophenoxazon Naphtophenoxazim Naphtoresorufin

Auch Th. Zincke[3]) ist im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkalk auf die Naphtochinone[4]) wieder zu neuen Azinkörpern geführt worden. Aus dem α-Naphtochinon hatte er durch diese Reaction das 1, 4-Diketotetrahydronaphtylenoxyd

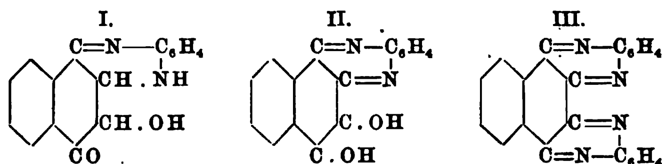


erhalten.

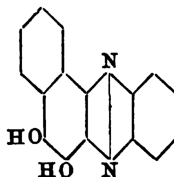
Gemeinsam mit P. Wiegand untersuchte er die Einwirkung dieses Körpers auf o-Phenylendiamin, wodurch drei Verbindungen entstehen, welche er formulirt:

---

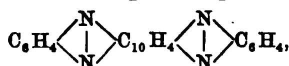
[1]) Jahrb. 4, 356. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 353 (1895). — [3]) Liebig's Ann. 286, 58. — [4]) Jahrb. 2, 493; 3, 478.



I. ist das erste Product der Reaction; es geht durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen und Wanderung eines dritten in II. über; dieses giebt dann durch Umsetzung mit einem zweiten Molekül o-Phenylendiamin den Körper III. — II. ist ist nichts anderes als ein α-β-Dioxynaphtophenazin oder α-β-Oxynaphteurhodol, was die folgende Formulirung vielleicht etwas deutlicher hervortreten läſst:

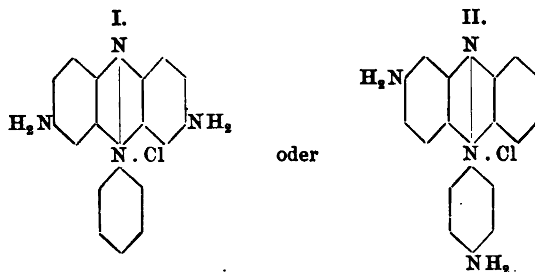


Es ist ein tiefblaues krystallinisches Pulver; das Natriumsalz ist grün metallisch glänzend, schwer löslich; die Säuresalze sind roth und werden schon durch Wasser zersetzt. Es giebt ein Acetat und wird durch Oxydation in die entsprechende Diketoverbindung übergeführt. — III. ist ein Naphtodiphenazin

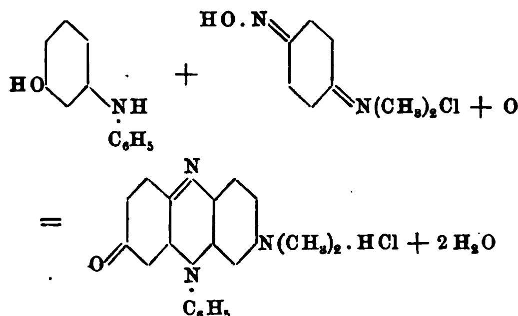


welches aber nicht so symmetrisch constituirt ist, als es nach dieser Formel den Anschein hat, da die beiden Phenazinreste in denselben Benzolkern des Naphtalinmoleküls eingefügt sind. Es ist schwach gelblich und bildet mit Mineralsäuren gelb oder roth gefärbte Salze.

Zu der Frage, ob den Safraninen eine symmetrische oder unsymmetrische Formel zukommt:

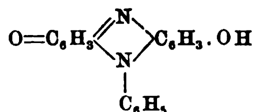


welche in den letzten zwei Jahren von verschiedenen Seiten discutirt wurde [1]), hat G. F. Jaubert neue experimentelle Beiträge geliefert [2]). Durch Condensation von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit m-Oxydiphenylamin erhielt er einen, als Dimethylsafraninon bezeichneten Farbstoff, dessen Bildung und Constitution er durch folgende Gleichung ausdrückt [3]):



Der Körper löst sich in Alkohol mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz; technischen Werth besitzt er nicht, da er für tannirte Baumwolle nicht basisch, für Wolle nicht sauer genug ist.

Wird bei dem obigen Processe das Nitrosodimethylanilin durch p-Nitrosophenol ersetzt, so entsteht ein Körper, welchem Jaubert die Formel

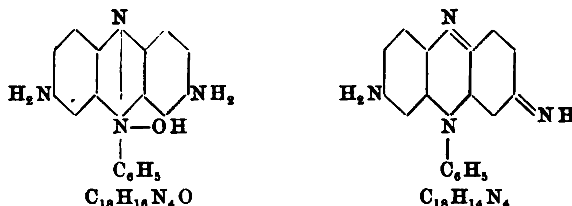


ertheilt. Derselbe erwies sich mit dem von R. Nietzki und R. Otto [4]) durch energische Einwirkung von Alkalien auf Phenosafranin erhaltenen Safranol identisch. Aus dieser Synthese wird auf die symmetrische Vertheilung der Amidogruppen im Safraninmoleküle geschlossen, wie sie durch die obige Formel I. zum Ausdrucke gebracht wird. Man kann das Safranol auch durch gemeinsame Oxydation von m-Oxydiphenylamin und p-Amidophenol in Abwesenheit einer Mineralsäure erhalten.

---

[1]) Jahrb. 3, 481; 4, 541. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 270, 508, 528 (1895). — [3]) Die Oxydationswirkung ist von dem Verfasser weder im Texte noch in der Gleichung zum Ausdruck gebracht worden, auch in der Specialvorschrift findet sich kein Oxydationsmittel. Vielleicht ist in letzterem Umstande die Ursache der unbefriedigenden Ausbeute zu suchen (aus 9 g m-Oxydiphenylamin und 9 g Nitrosodimethylanilin wurden kaum 2 g Farbstoff erhalten). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1593 (1888).

Jaubert hat ferner die Bildung eines Dinitrophenosafranins durch Oxydation von Dinitro-m-Amidodiphenylamin und p-Phenylendiamin studirt, wobei es ihm gelungen ist, das indaminartige Zwischenproduct zu fassen. Er discutirt sodann die Frage, ob die Safranine Ammoniumbasen sind, wie man bisher mit Nietzki annimmt, oder ob ihnen nicht eine chinoïde Constitution zuzuschreiben ist. Diese beiden Auffassungen bedingen eine Differenz in der Zusammensetzung um die Elemente des Wassers; nimmt man die symmetrische Vertheilung der Amidogruppen an, so gestalten sie sich folgendermafsen:



Jaubert macht nun für die chinoïde gegenüber der Ammoniumformel die folgenden Gründe geltend:

1. Durch Diazotirung konnte in den Safraninen bestimmt nur eine Amidgruppe nachgewiesen werden. Das durch Eliminirung einer Amidgruppe aus dem Safranin entstehende Aposafranin [1]) (von Jaubert Safranid genannt) lässt sich überhaupt nicht diazotiren.

2. Die besonders starke Basicität der Safraninbase, welche für deren Auffassung als Ammoniumbase geltend gemacht wird, ist nicht vorhanden. Dafs sie durch Alkalien nicht ausgefällt wird, beruht nur auf ihrer Leichtlöslichkeit [2]); das elektrische Leitvermögen des Chlorhydrates in wässeriger Lösung, welches von Miolati im Vergleiche mit demjenigen des p-Fuchsins, des Methylenblau und des Acridingelb bestimmt wurde, ergiebt normale Dissociation und schliefst sich durchaus dem der genannten Farbstoffe an.

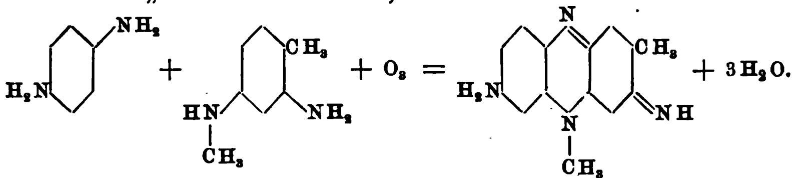
3. Die Analysen von R. Nietzki und R. Otto [3]) beweisen die Formel $C_{18}H_{16}N_4O$ für die Safraninbase nicht mit genügender Schärfe. Das dem Safranin nahe verwandte Safranol ist auch wasserfrei [4]).

Bezüglich der weiteren Ausführungen Jaubert's mufs auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

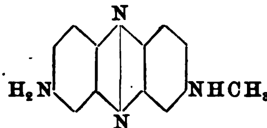
---

[1]) Jahrb. 3, 483. — [2]) Inzwischen haben O. Fischer und E. Hepp mitgetheilt, dafs die Safraninbasen aus den Salzlösungen durch kohlensäurefreies Alkali ausgeschieden werden und mit Aether, Methylal u. s. w. extrahirbar sind (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2284 [1895]). — [3]) l. c. — [4]) Desgl. die Aposafraninbase (O. Fischer u. E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2285 [1895]).

Derselbe hat ferner eine Reihe neuer Safranine dargestellt, welche sich von den bisher bekannten dadurch unterscheiden, dafs sie am Azinstickstoff statt des aromatischen einen aliphatischen Rest enthalten [1]). Beispielsweise erhielt er durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin und Monomethyl-m-Toluylendiamin das „Methotolusafranin“ [2]):



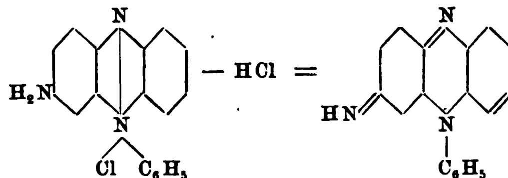
Die Darstellung des einfachsten „Methosafranins“ aus p-Phenylendiamin und Monomethyl-m-Phenylendiamin gelang nicht, weil das p-Phenylendiamin in die p-Stelle zur substituirten Amidogruppe eingreift, wodurch ein methylirtes Phenylenroth



gebildet wird.

Die neu entdeckten Safranine stellen sich den seit einiger Zeit bekannt gewordenen „am Azinstickstoff alkylirten“ Indulinen [3]) an die Seite.

Eine wesentliche Wandlung hat sich in den Anschauungen über die Natur der **Induline** und ihre Beziehungen zu den Safraninen vollzogen. Vor zwei Jahren hatten O. **Fischer** und E. **Hepp** die Angabe gemacht, dafs das **Aposafranin** durch Erwärmen mit Anilin unter Abspaltung von Salzsäure in das „einfachste Indulin“ (Benzolindulin) übergeht [4]). Der Vorgang wurde damals folgendermafsen formulirt:

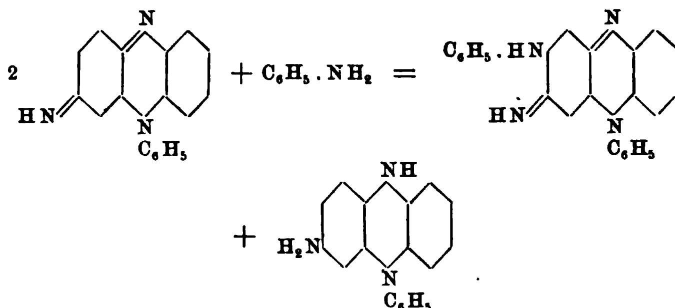


F. **Kehrmann** [5]) hat nun gezeigt, dafs die Einwirkung des Anilins auf das Aposafraninchlorid in einer **Anilirung** besteht

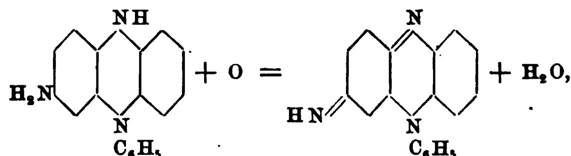
---

[1]) Compt. rend. 121, 947. — [2]) Ein ganz ähnliches Product derselben Gruppe ist übrigens schon den **Farbw. Höchst** patentirt worden (vergl. Jahrb. 3, 480). — [3]) Vergl. Jahrb. 2, 480 f.; 4, 544. — [4]) Ibid. 3, 483. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1709 (1895).

und der Wirkung des Anilins auf Chinone vergleichbar ist; er formulirt den Vorgang in folgender Weise:



Es bildet sich also Anilino-Aposafranin neben Hydroaposafranin; letzteres wird aber durch den Sauerstoff der Luft schnell in Aposafranin zurückverwandelt:



welches dann seinerseits weiter anilirt wird. Nach dieser Anschauung ist der früher als „einfachstes Indulin“ aufgefafste Körper ein Anilinoaposafranin und die ihm früher zugeschriebene Formel kommt dem Aposafranin selbst zu.

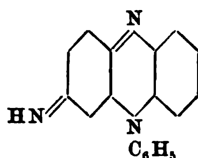
In einer neueren Mittheilung haben sich O. Fischer und E. Hepp[1]) dieser Ansicht angeschlossen. Sie führen aus, dafs die Mauveïne, Indazine, Rosinduline, sowie das Naphtylroth, das Naphtylblau und das Magdalaroth alle derselben Classe von Farbstoffen angehören; da die Mauveïne phenylirte Safranine sind, so wird die Zugehörigkeit des Phenosafranins und seiner Abkömmlinge zu dieser Gruppe gleichfalls angenommen, ein Schlufs, der auch sonst durch die Thatsachen bestätigt wird.

Die Verfasser sprechen sich dann weiter für die auch von Jaubert (s. o.) vertretene Phenosafraninformel $C_{18}H_{14}N_4$ aus und machen es durch ihre Analysen mindestens wahrscheinlich, dafs auch die Aposafraninbase „wasserfrei“ ist, also nicht die früher angenommene Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3O$, sondern die Formel $C_{18}H_{13}N_3$ besitzt. Dieselbe wurde durch Analyse eines Benzoyl-

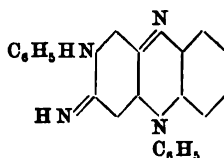
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2283 (1895).

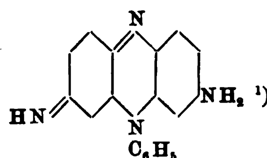
derivates bestätigt. Es seien diese Ansichten noch einmal in den folgenden Formeln zusammengefafst:



Aposafranin

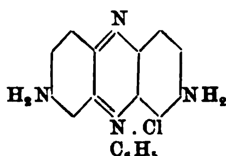


Anilidoaposafranin (früher „einfachstes Indulin“)

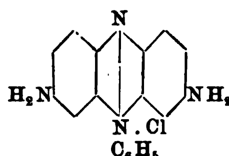


Phenosafranin

Die fraglichen Körper erscheinen hiernach als Parachinonderivate des Phenazinringes; man kann aber auch annehmen, dafs die Safraninbasen tautomere Körper sind, welche bald wie o-, bald wie p-Chinonderivate reagiren; hierfür wird die Salzbildung und die Thatsache angeführt, dass manche der Basen Hydrate bilden. Diese Annahme findet in der bisherigen Formel der Safraninsalze



oder

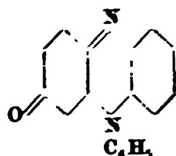


ihren Ausdruck.

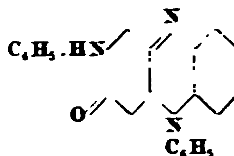
Die Auffassung der „einfachsten Induline“ oder Benzolinduline als anilirte Aposafranine trennt diese Körper von den Rosindulinen, mit denen sie früher in eine Classe gestellt wurden. Ihre Eigenschaften sind hiermit in guter Uebereinstimmung, da sie sich von den Safraninen, Rosindulinen u. s. w. nicht nur durch geringere Basicität und geringere Lebhaftigkeit der Färbung unterscheiden, sondern vor allem durch die Eigenthümlichkeit, dafs Base und Salze — wie bei den Amidophenazinen (Eurhodinen) — verschiedenfarbig sind, während bei den Safraninen die Lösungen von Basen und Salzen meist dieselbe Farbe besitzen.

Das Aposafranin tauscht durch Erhitzen mit Wasser die Imidgruppe gegen Sauerstoff aus und geht in Aposafranon über; letzteres liefert beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin das auch früher schon dargestellte Benzolindon, welches demnach als Anilidoaposafranon zu betrachten ist. Es bildet ziegelrothe Nadeln. Durch Abspaltung der Anilidogruppe geht es in Oxyaposafranon (früher als Benzolindonhydrat bezeichnet) über:

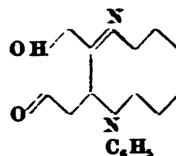
[1]) Die Stellung der zweiten Amidogruppe soll durch diese Formel nicht festgelegt werden.



Aposafranon

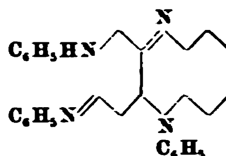


Anilidoaposafranon
Benzolindon



Oxyaposafranon

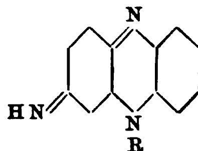
Vom Benzolindon leitet sich das sogenannte Phenylindulin durch Austausch eines Sauerstoffatoms gegen eine Anilgruppe ab:



Dasselbe erhält demnach die Formel $C_{30}H_{22}N_4$ (statt der früher angenommenen $C_{24}H_{17}N_3$).

Die Verfasser stellen eine Revision ihrer früheren Angaben, ausgehend von dem neuen Gesichtspunkte, in Aussicht. Sie sprechen sich aber schon jetzt dahin aus, dafs die Induline ganz allgemein als Anilidosafranine betrachtet werden müssen, wodurch erst die oft gleichzeitige Bildung der beiden Farbstoffgruppen verständlich werde. In der Rosindulinreihe seien die vom Trianilidonaphtalin sich ableitenden Farbstoffe wahre Safranine, während die Abkömmlinge des Tetraanilidonaphtalins als Induline bezeichnet werden müssen. Eine nähere Ausführung des letzteren Gedankens dürfte wohl bald zu erwarten sein.

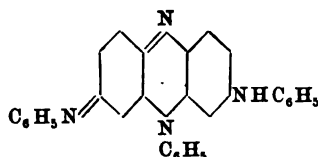
O. Fischer und E. Hepp haben aufserdem in einer fünften grofsen Abhandlung [1]) die weiteren Ergebnisse ihrer „Studien in der Indulingruppe“ ausführlich mitgetheilt. In derselben erscheinen die Benzolinduline noch im Gewande der früheren, jetzt verlassenen Ansicht über ihre Constitution. Eine ausführliche Behandlung haben u. a. die als „symmetrische Induline“ bezeichneten Mauveïne und Indazine gefunden. Sie werden alle auf das Schema



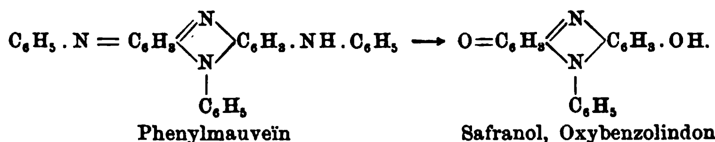
---

[1]) Liebig's Ann. 286, 187.

bezogen. (Demselben würden sich nach der oben gegebenen Formulirung Jaubert's auch die Safranine anschliefsen.) diesen Körpern sei hier das Phenylmauveïn

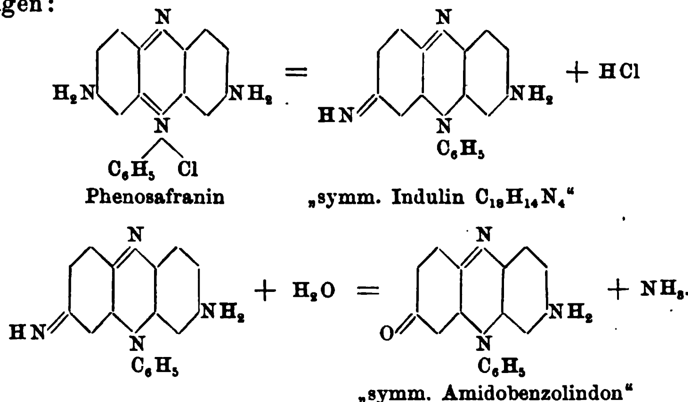


hervorgehoben, welches durch Condensation von Nitrosodiphenylamin, $C_6H_5.NH.C_6H_4.NO$ (oder $C_6H_5.N{=}C_6H_4{=}N.OH$), mit Diphenyl-m-Phenylendiamin, $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH.C_6H_5$, erhalten wird. Durch Erhitzen mit einer alkoholischen Barytlauge auf 180° spaltet es beide Anilinreste ab und geht in Safranol = Oxybenzolindon über. Bei Annahme der von Jaubert vertretenen Formulirung der Safraninkörper gestaltet sich diese Beziehung in folgender Weise:



Phenylmauveïn — Safranol, Oxybenzolindon

Bei der Darstellung des Safranols aus Phenosafranin haben O. Fischer und E. Hepp als Nebenproduct Amidobenzolindon gewonnen, was sie durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:



Phenosafranin — „symm. Indulin $C_{18}H_{14}N_4$"

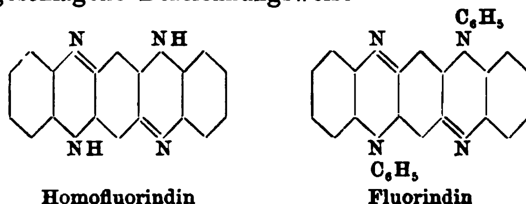
„symm. Amidobenzolindon"

Dafs es nicht gelang, „die erste Phase dieser Reaction zu fassen", ist bei Annahme der Jaubert'schen Betrachtungsweise nicht auffallend, denn nach dieser ist das „symmetrische Indulin, $C_{18}H_{14}N_4$"

mit der Safraninbase identisch; und das „symmetrische Amidobenzolindon“ ist nichts anderes als das primäre Safraninon (s. o. S. 481).

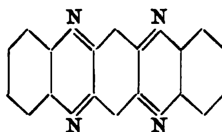
Es kann hier nicht specieller auf den näheren Inhalt der an thatsächlichem Materiale wieder überreichen Abhandlung eingegangen werden. In derselben wird sehr ausführlich eine Anzahl von Rosindulinen und deren Reactionen besprochen; ferner als „Naphtinduline“ u. a. das Naphtylroth und das Magdalaroth [1]) besprochen, und schliefslich werden die von den Verff. dargestellten oder bearbeiteten Indone in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Die Fluorindine, welche schon im vergangenen Jahre ausführlicher besprochen wurden [2]), sind Gegenstand weiterer Bearbeitung bezw. ziemlich lebhafter Discussion gewesen. R. Nietzki hatte in seinem Lehrbuche der organischen Farbstoffe die von O. Fischer und E. Hepp vertretenen Ansichten, sowie die von ihnen vorgeschlagene Bezeichnungsweise



Homofluorindin Fluorindin

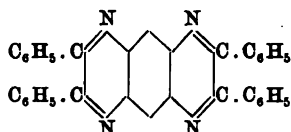
angegriffen. Diese Debatte ist zwischen den Genannten unter Betheiligung von F. Kehrmann fortgesetzt worden [3]). Ein Haupteinwand Nietzki's bestand in der Bemerkung, dafs ein Körper von der für das „Homofluorindin“ angenommenen Formel durch Oxydation in ein Triphendiazin



übergehen müfste. Dem gegenüber wird von O. Fischer und E. Hepp, sowie von Kehrmann die Unwahrscheinlichkeit der Existenz solcher Di-o-Diazine behauptet. Nietzki hat nun durch Condensation von symmetrischem Tetraamidobenzol mit Benzil ein solches Diazin

---

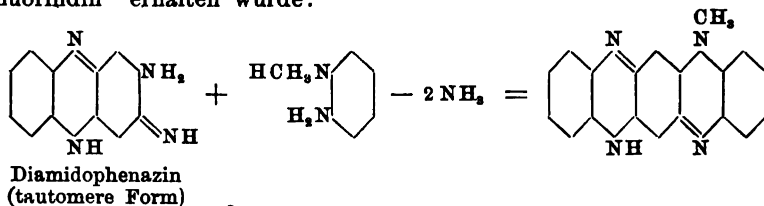
[1]) Bezügl. beider s. Jahrb. 3, 487 f. — [2]) Ibid. 4, 545 ff. — [3]) O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 293 (1895); R. Nietzki, ibid. 1357 (1895); F. Kehrmann, ibid. 1543 (1895).



erhalten. Dieses geht durch mäfsige Reduction in einen blauen Farbstoff über, welcher aber nicht die Eigenschaften eines Fluorindins, vor allem keine Fluorescenz besitzt. Kehrmann widerspricht diesem Argumente mit dem Hinweise darauf, dafs der Nietzki'sche Körper doch in seiner Constitution von den Fluorindinen abweicht, und dafs zuweilen Körper von ähnlicher Constitution abweichende Eigenschaften haben; so das stark fluorescirende Rosindulin und das nicht fluorescirende Aposafranin. — Ferner hatte Nietzki die synthetischen Beweise für die Constitution der Fluorindine für hinfällig erklärt, weil die betreffenden Körper nicht analysirt seien; diese Analysen sind nun inzwischen von Kehrmann mitgetheilt worden.

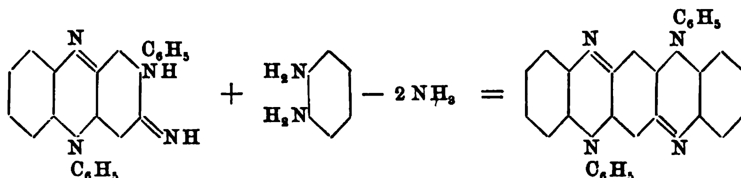
Hinsichtlich der Nomenclatur erscheint es allerdings etwas abnorm, den einfacheren Körper als ein Homologes seines Diphenylderivates zu bezeichnen.

Aus dem thatsächlichen Inhalte der Fischer-Hepp'schen Arbeit sei noch erwähnt, dafs durch Condensation von Diamidophenazin mit Monomethyl-o-Phenylendiamin ein „Methylhomofluorindin" erhalten wurde:



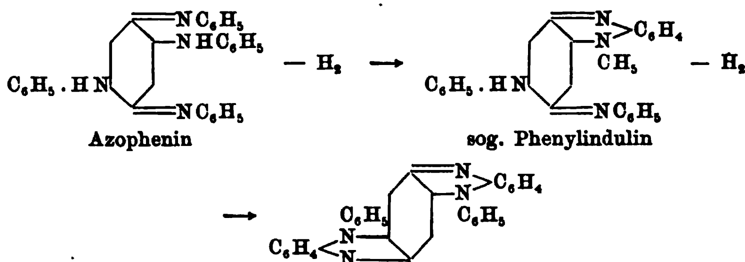
Diamidophenazin
(tautomere Form)

In analoger Weise entsteht aus Diphenyldiamidophenazin und o-Phenylendiamin das „Fluorindin" (Diphenylhomofluorindin):

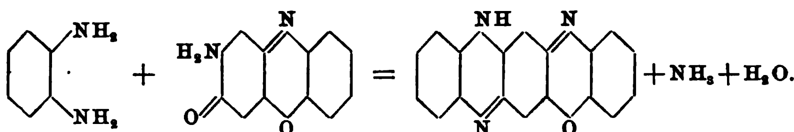


Derselbe Körper entsteht auch in geringer Menge durch Erhitzen von Phenylindulin. Dagegen wird er durch Oxydation von Azophenin mit so guter Ausbeute erhalten, dafs diese Reaction

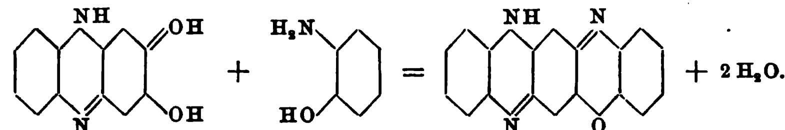
sich zu einer bequemen Darstellung gestaltet. Die Verff. erläutern an anderer Stelle [1]) den Vorgang in folgender Weise:



Das im vorigen Jahre [2]) erwähnte Oxydationsproduct des o-Amidophenols giebt mit o-Phenylendiamin das dem „Homofluorindin" analoge Triphenazinoxazin:

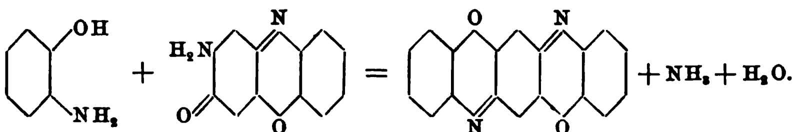


Derselbe Körper entsteht auch durch Condensation von o-Amidophenol mit Dioxyphenazin:



Dioxyphenazin
(tautomere Form)

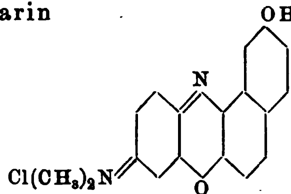
Das Triphenazinoxazin bildet grünlich schimmernde, undeutliche Krystallaggregate und giebt feurig fluorescirende Lösungen. Wird das Oxydationsproduct des o-Amidophenols mit salzsaurem o-Amidophenol erhitzt, so erhält man das schon früher von P. Seidel dargestellte Triphendioxazin [3]):



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2288 (1895). — [2]) Jahrb. 4, 546. — [3]) Dasselbe war auch schon von O. Fischer und E. Hepp direct durch Oxydation des o-Amidophenols erhalten worden (Jahrb. 4, 546).

Sehr fruchtbar war auch diesmal die Patentliteratur auf dem Chinonimidgebiete. Aus der grofsen Zahl der Patente seien die folgenden erwähnt.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen[1]) stellten sulfonirte Farbstoffe der Gallocyaningruppe dar, indem sie Sulfosäuren zweifach alkylirter Amidoazobenzole auf Gallussäure bezw. Gallussäurederivate in Gegenwart von Essigsäure einwirken liefsen. Bedingung ist dabei, dafs die Amidoazobenzolsulfosäure wenigstens eine Sulfogruppe in demjenigen Benzolkerne enthält, welcher bei der Reduction das Diamin liefert, z. B. $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3.SO_3H.NR_2$. Es sind zugleich Säure- und Beizfarbstoffe; mit Chrombeizen geben sie blauviolette bis blaugrüne Färbungen. — Dieselbe Firma[2]) erhielt aus dem Muscarin



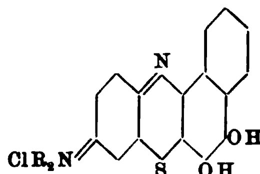
durch Einwirkung von Anilin je nach der Temperatur verschiedene Farbstoffe. Zwischen 120 bis 130° entsteht ein blaugraues, bei 90 bis 100° hauptsächlich ein grünes Product, während bei 75 bis 80° fast ausschliefslich das blaue, von Nietzki und Bossi[3]) erhaltene Anilid des Naphtolblau gebildet wird. Die beiden ersteren sind in Wasser unlöslich, können in Sulfosäuren übergeführt, aber auch als Paste verwendet werden. Druckt man sie mit Tannin auf Baumwollstoffe und zieht diese nachher durch ein Brechweinsteinbad, so erhält man mit dem einen Farbstoffe reine grüne, mit dem anderen blaugraue Töne.

Beizenfärbende Oxazine stellt die Bad. Anilin- und Sodafabr.[4]) dar durch Condensation von Nitrosodialkyl-m-Amidophenolen, $C_6H_3.NO.OH.NR_2$, mit Amido-o-Oxycarbonsäuren, wie Amidosalicylsäure, $C_6H_3.COOH.OH.NH_2$. Sie geben auf Wolle und Baumwolle beim Färben und Drucken mit Chrombeize blaue Töne, denen grofse Echtheit nachgerühmt wird.

Blaue beizenfärbende Thiazinfarbstoffe[5]) erhielten aus β-Naphtochinon oder dessen Sulfosäuren und ähnlichen Verbindungen einerseits die Farbenf. Bayer[6]), andererseits die Act.-Ges. f. Anilinfabr. in Berlin[7]). Nach dem Patente der erstgenannten Firma

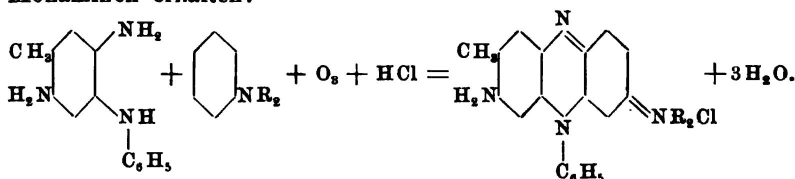
[1]) D. R.-P. 80434 v. 6. Februar 1894. — [2]) D. R.-P. 79122 v. 20. Januar 1894. — [3]) Jahrb. 2, 468. — [4]) D. R.-P. 78710 v. 18. April 1893. — [5]) Vergl. Jahrb. 4, 540. — [6]) D. R.-P. 83046 v. 22. November 1892; 84232 v. 1. Jan. 1893; 84233 v. 28. Februar 1893; 84849 v. 19. Februar 1893; vergl. Jahrbuch 4, 541. — [7]) D. R.-P. 83269 v. 21. November 1893; 83967 v. 26. April 1894; 83970 v. 29. August 1894.

behandelt man 1, 2-Naphtochinon-4-Sulfosäure in wässeriger Lösung in Gegenwart von Natriumthiosulfat und Essigsäure mit der äquivalenten Menge von Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer aromatischer Amine. Es tritt Farbstoffbildung ein unter Abspaltung der Sulfogruppe, indem offenbar der Stickstoff der Nitrosogruppe in den Naphtalinkern eingreift und Schliefsung eines Thiazinringes stattfindet. Jedenfalls werden zugleich die Chinonsauerstoffatome durch den Ueberschufs des Thiosulfates zu Hydroxylgruppen reducirt, deren Orthostellung die Beizenfärbung bedingt. Die muthmafsliche Constitution dieser Körper wäre dann beispielsweise



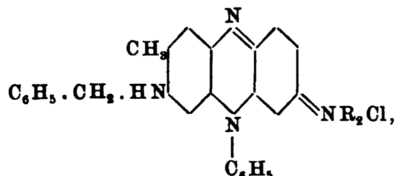
Die Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin sind wasserunlöslich und werden deshalb zweckmäfsig nachträglich sulfirt; wendet man jedoch Nitrosoalkylbenzylanilinsulfosäure, $C_6H_4.NO.NR.CH_2.C_6H_4.SO_3H$, und ähnliche Verbindungen an, so werden wasserlösliche direct verwendbare Producte erhalten. Die mit Fluorchrom auf Wolle erzielten Färbungen sind lebhaft und rein blau, ihre Echtheit gegen Licht und Wolle wird der der Alizarinfarbstoffe gleich gestellt; auch in der Baumwoll- und Wolldruckerei sind sie verwendbar. — Das Verfahren der Act.-Ges. f. Anilinf. deckt sich zum Theil mit dem eben besprochenen und führt offenbar zu identischen Producten; es wurde aber durch die Anwendung einer Oxy-β-Naphtochinonsulfosäure erweitert, wodurch Farbstoffe entstehen, welche wahrscheinlich eine Hydroxylgruppe mehr enthalten; sie sind etwas grünstichiger als die besprochenen.

Die Farbenf. Bayer[1]) haben mehrere Patente zur Darstellung von rothen bis violetten Azinfarbstoffen genommen, welche offenbar der Safraninreihe angehören. Sie werden z. B. durch gemeinsame Oxydation geeigneter Alphyltriamidotoluole mit parafreien Monaminen erhalten:



[1]) D. R.-P. 81963 v. 11. Mai 1894; 84442, 84504 v. 3. November 1894; 84992, 84993 v. 19. März 1895.

Dieselben Farbstoffe entstehen durch Condensation von Nitrosobasen mit Amidotolylphenylamin, $H_2N.CH_3.C_6H_3.NH.C_6H_5$ u. s. f. An Stelle der Nitrosoverbindungen können auch p-Amidoazoverbindungen oder Chinonimide der Benzol- oder Naphtalinreihe verwendet werden u. s. f. — Ersetzt man bei diesen Umsetzungen die Alphylamidotoluole u. s. w. durch deren Benzylderivate, so erhält man die entsprechenden benzylirten Farbstoffe

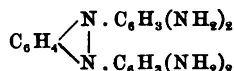


welche sich den nichtbenzylirten Producten hinsichtlich der Licht- und Alkaliechtheit anschliefsen, ihnen aber an Feuer bedeutend überlegen sein sollen.

Mit den Safraninen beschäftigen sich ferner zwei Patente, welche beide diese Farbstoffe in Form ihrer Diazoverbindungen zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzen [1]). L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [2]) erhielten durch Combination der Diazosafranine mit Amidonaphtolen basische schwarze Baumwollfarbstoffe; da die früher besprochenen Combinationen aus Diazosafraninen mit β-Naphtol den Namen Indoïne erhielten [3]), so können die neuen Producte als Amidoindoïne bezeichnet werden. Dahin scheint ein von der genannten Firma unter dem Namen Methylindon in den Handel gebrachter Farbstoff zu gehören [4]).

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel [5]) kuppelte Diazosafranin mit 2,7-Dioxynaphtalin, wodurch unmittelbar ein wasserlöslicher, schwarzvioletter Beizenfarbstoff für Baumwolle entsteht. Die Producte aus den isomeren Dioxynaphtalinen sind in Wasser unlöslich. Die Eigenschaft der Beizenfärbung bei dem Körper aus 2,7-Dioxynaphtalin erscheint auffallend in Rücksicht auf die Stellung der OH-Gruppen.

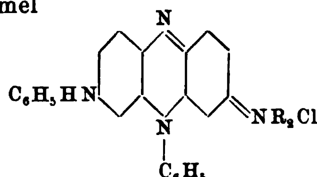
Ein von E. Bandrowski beschriebenes Oxydationsproduct des p-Phenylendiamins, welches von diesem als Tetraamidodiphenylparazophenylen bezeichnet und formulirt wurde [6]):



[1]) Vergl. Jahrb. 2, 473. — [2]) D. R.-P. 78875 v. 26. November 1893. — [3]) Jahrb. 2, l. c. — [4]) P. Friedlaender, Chem.-Ztg. 19, 1116. — [5]) D. R.-P. 83312 v. 26. Januar 1895. — [6]) Ber. d. d. chem. chem. Ges. 27, 480 (1894).

benutzt die Act.-Ges. f. Anilinf.[1]) zur Darstellung indulinartiger Farbstoffe. Man verschmilzt es mit einem Gemenge von aromatischen Aminen und deren Chlorhydraten und erhält je nach der angewandten Temperatur Producte, welche in verdünnten Mineralsäuren mehr oder weniger löslich sind.

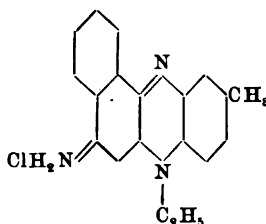
Dieselbe Firma[2]) erhält ferner „indulinartige Farbstoffe", indem sie unsymmetrisch alkylirte p-Diamine oder deren Sulfosäuren mit secundären Aminen zunächst zu Indaminen oxydirt und diese dann mit primären Aminen weiter oxydirt. So wird aus p-Amidodimethylanilin, Diphenylamin und Anilin ein blauvioletter Farbstoff erhalten, welcher in Wasser leicht löslich ist und tannirte Baumwolle alkali-, säure- und lichtecht färbt. Nach seiner Bildung dürfte ihm die Formel



zu ertheilen sein.

Die Darstellung am Azinstickstoff alkylirter Induline[3]) ist auch diesmal wieder durch mehrere Zusatzpatente erweitert worden, welche für die Variationsfähigkeit der zu Grunde liegenden Reactionen Zeugnifs ablegen[4]).

Hierher gehört ein als Indulinscharlach bezeichneter Farbstoff, welcher durch Verschmelzen von Azoderivaten des Monoäthyl-p-Toluidins mit α-Naphtylamin gewonnen wird[5]). Der Körper, welchem hiernach die Formel



zukommen dürfte, bildet ein rothes, in heifsem Wasser mit blaustichig rother Farbe ziemlich leicht lösliches Pulver. Er zeigt mit starken Säuren die charakteristischen Farbenerscheinungen der

---

[1]) D. R.-P. 79410 v. 16. März 1894. — [2]) D. R.-P. 84337 v. 25. September 1894. — [3]) Vergl. Jahrb. 2, 480; 4, 544. — [4]) Bad. Anilin- und Sodaf., D. R.-P. 79539 v. 9. Juli 1893; 79540 v. 12. März 1893; 79960 v. 30. Januar 1894; 79972 v. 7. Juni 1894 (VII., VIII., IX., X. Zusatz zu D. R.-P. 66361). — [5]) H. Erdmann, Chem. Ind. 19, 10.

Safranine, ist aber gegen dieselben etwas beständiger als diese. Auf tannirter Baumwolle giebt er echte Färbungen.

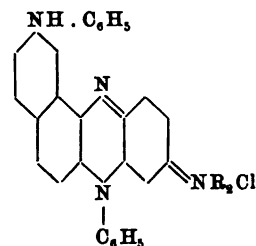
Blaue Farbstoffe der Rosindulinreihe erhielten die Farbenf. Bayer[1]) durch Condensation von Nitrosodialkylaminen mit zweifach phenylirten 1, 3-Naphtylendiaminen



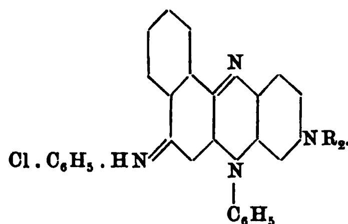
An Stelle der Nitrosokörper können auch die entsprechenden Azoderivate, z. B. salzsaures Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . N(CH_3)_2HCl$, u. s. w. verwendet werden. Da die p-Azoderivate vieler Amine, namentlich in der Naphtalinreihe, leichter zugänglich sind als die Nitrosoverbindungen, so ist diese Methode einer viel gröfseren Ausdehnung fähig als die von den Nitrosokörpern ausgehende. — Selbstverständlich können auch Sulfosäuren der betreffenden Farbstoffe dargestellt werden, entweder durch nachträgliches Sulfiren, oder durch Verwendung sulfirter Componenten. Was die Constitution dieser Farbstoffe betrifft, so verweist sie die Patentschrift in die Rosindulinreihe, im Gegensatze zu denjenigen Verbindungen, welche aus den entsprechenden heteronuclearen substituirten Naphtylendiaminen



in analoger Weise erhalten werden[2]), und welche nach O. Fischer und E. Hepp der i-Rosindulinreihe angehören[3]). Der einfachste Vertreter dieser Classe ist unter dem Namen Baseler Blau in der Technik bekannt:



Baseler Blau
i-Rosindulintypus



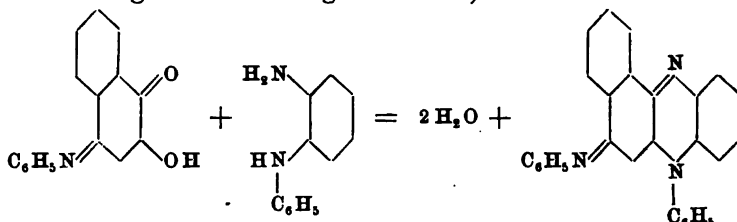
Neuer Farbstoff
Rosindulintypus

Die Bad. Anilin- u. Sodaf.[4]) stellte gleichfalls Rosinduline dar durch Condensation von o-Amidodiphenylamin oder dessen Homologen mit Oxynaphtochinonanil und ähnlichen Körpern, wie

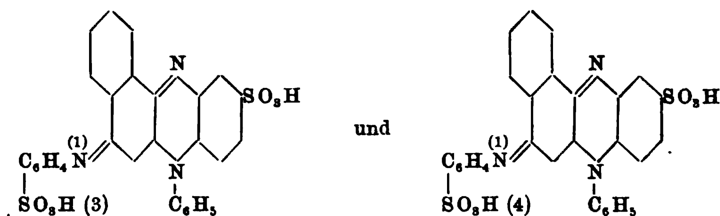
---

[1]) D. R.-P. 78497 v. 15. April 1893; 79189 v. 21. Mai 1893; 80778 v. 8. Juni 1893. — [2]) L. Durand, Huguenin u. Co., D. R.-P. 40886 v. 23. Sept. 1886; A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. 54087 v. 24. Decbr. 1889. — [3]) Jahrb. 2, 475. — [4]) D. R.-P. 79564 v. 9. August 1892; 79953 v. 21. October 1892; 79954 v. 13. December 1892.

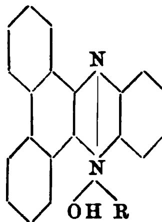
solche durch Einwirkung primärer aromatischer Basen auf β-Naphtochinon erhalten werden können. Der Procefs dürfte beispielsweise im Sinne folgender Gleichung verlaufen [1]):



Auch hier können durch Verwendung sulfonirter Componenten Farbstoffsulfosäuren erhalten werden und schliefslich noch weitere Sulfogruppen eingeführt werden. Es werden so werthvolle rothe Wollfarbstoffe erhalten. Besonders hervorgehoben werden zwei als Isoazocarmin I und Isoazocarmin II bezeichnete Producte. Nach den Angaben des Patentes sind es die isomeren Phenylrosindulinsulfosäuren:

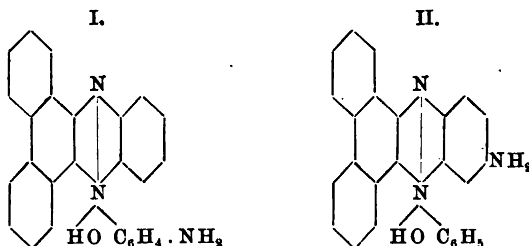


Durch Condensation von Phenanthrenchinon mit monosubstituirten Derivaten des o-Phenylendiamins, $C_6H_4<^{NH_2}_{NHR}$ oder von Amidoderivaten dieser Körper erhielt die Bad. Anilin- und Sodaf. [2]) lösliche, basische Farbstoffe, welche als „am Azinstickstoff substituirte Phenanthrophenazine" bezeichnet werden. Nach ihrer Bildungsweise sind dieselben wohl als Azoniumbasen [3]) aufzufassen:

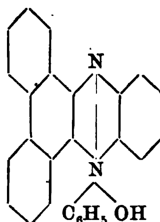


[1]) Vergl. die Synthese des Rosindulins aus Oxynaphtochinonimid und o-Amidodiphenylamin Jahrb. 1, 479. — [2]) D. R.-P. 79570 v. 8. August 1893. — [3]) Vergl. Jahrb. 1, 484.

Die Körper dieses Typus sind gelbe Farbstoffe. Durch Eintritt basischer Gruppen in den am Azinstickstoff befindlichen Rest R (I) wird dieser Farbcharakter wenig geändert; der Eintritt einer basischen Gruppe in den Phenylrest des Azinringes dagegen, besonders in der m-Stellung zur Azoniumgruppe (II.), erzeugt rothe und braunrothe bis blaue Farbstoffe:



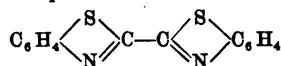
Besonders hervorgehoben werden z. B. die mittelst Monomethyl-o-Toluylendiamin, $C_6H_3 . \overset{1}{CH_3} . \overset{3}{NH_2} . \overset{4}{NHCH_3}$, Monoäthyltriamidotoluol, $C_6H_2 . \overset{1}{CH_3} . \overset{3}{NH_3} . \overset{4}{NHC_2H_5} . \overset{6}{NH_2}$, Amidodiphenyl-m-Phenylendiamin, $C_6H_3 . \overset{1}{NH_2} . \overset{2}{NHC_6H_5} . \overset{4}{NHC_6H_5}$, erhaltenen Producte u. s. f. Der Körper aus Phenanthrenchinon und o-Amidodiphenylamin



wird unter dem Namen Flavindulin O in den Handel gebracht [1].

Thiazolfarbstoffe.

Das von A. W. Hofmann [2]) durch Erhitzen von Acetanilid mit Schwefel, dann auch durch verschiedene andere Reactionen erhaltene „Oxalamidothiophenol“



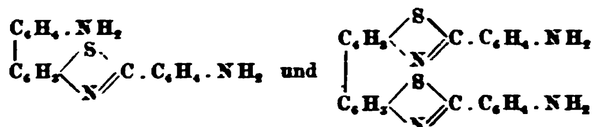
hat Ch. Lauth [3]) durch Nitriren und Amidiren in ein Gemisch zweier Diamine übergeführt, welche durch warmes angesäuertes

[1]) H. Erdmann, Chem. Ind. 19, 9. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1224 ff. (1880). — [3]) Compt. rend. 121, 1152.

Wasser getrennt werden konnten. Beide sind gelbe Farbstoffe, welche sich auf animalischer und vegetabilischer Faser direct fixiren lassen. Wie die Primulinkörper lassen sie sich diazotiren und zu zum Theil sehr schönen Azofarbstoffen kuppeln, welche ziemlich säure- und alkali-, aber wenig lichtbeständig sind.

Im abgelaufenen Jahre wurden ferner mehrere Patente auf die Darstellung von Primulinfarbstoffen mittelst neuer Thiobasen ertheilt.

Wie schon im vorigen Jahre kurz erwähnt [1]), erhielt die Act.-Ges. f. Anilinf. in Berlin durch Erhitzen von Benzidin, p-Toluidin und Schwefel je nach der Menge der auf einander wirkenden Stoffe verschiedene Verbindungen. In zwei neueren Patenten derselben Firma [2]) werden zwei dieser Körper als Benzothiotoluidin und Benzodithiotoluidin besonders hervorgehoben. Nach den specielleren Angaben dürften ihnen die Formeln



zu ertheilen sein. Beide lassen sich in Form ihrer Tetrazoverbindungen zur Herstellung direct färbender Disazofarbstoffe verwenden, welche sich durch grofse Verwandtschaft zur Faser sowie durch Echtheit auszeichnen. Die mit ihnen erzeugten Färbungen sind gelber, bezw. röther als diejenigen der entsprechenden Benzidinderivate. — Durch Alkyliren des Benzodithiotoluidins entsteht ein wasserlöslicher gelber Farbstoff, welcher auf tannirter Baumwolle und auf Wolle auraminähnliche Färbungen giebt. — Ferner verwendet die genannte Firma zwei als p-Amidophenylbenzthiazol bezw. p-Amido-m-Tolylbenzthiazol bezeichnete Basen, welche durch Einwirkung von Schwefel und Anilin auf p-Toluidin resp. Xylidin erhalten werden zur Darstellung rother Baumwollazofarbstoffe [3]); die mittelst der α-Naphtol-ε-Disulfosäure erhaltenen Producte unterscheiden sich von den mittelst Dehydrothioxylidin dargestellten (Erika) durch gelblicheren Ton der damit erzielten Färbungen.

A. Thaufs [4]) hat gefunden, dafs auch das p-Diamidodiphenylmethan, $CH_2<^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH_2}$, beim Verschmelzen mit Schwefel eine Thiobase liefert, welche von ungebeizter Wolle direct fixirt wird und

[1]) Jahrb. 4, 497. — [2]) D. R.-P. 79206, 79207 v. 11. Mai 1894; 81509 v. 6. Mai 1894. — [3]) D. R.-P. 79214 v. 26. Juni 1894; 83089 v. 2. Febr. 1895. — [4]) D. R.-P. 80223 v. 5. Mai 1894.

sich auf der Faser combiniren und diazotiren läfst. Die Constitution dieses Körpers mufs vorläufig dahingestellt bleiben. — Dasselbe gilt von Producten, welche die Soc. anon. des mat. color. et prod. chim. de St. Denis[1]) in Paris durch Einwirkung von Schwefel auf acetylirte aromatische Diamine erhalten hat. Es sind substantive, von Gelb ins Braungelbe und Rothgelbe spielende Farbstoffe, welche mit Bisulfiten unbeständige Verbindungen geben. Zur Fixirung auf vegetabilischer Faser ist ein Hindurchziehen durch ein oxydirendes Bad erforderlich. Offenbar wegen dieser Eigenthümlichkeit werden diese Producte als „Thiocatechine" bezeichnet.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Primulin in Gegenwart von Salzsäure haben Brooke, Simpson und Spiller einen Farbstoff erhalten, welcher ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade grünlich gelb färbt[2]).

Ferner hat die Bad. Anilin- u. Sodaf. mehrere Azofarbstoffe aus Thiobasen als Thiazinbraun G und R, Thiazinroth G und R in den Handel gebracht, über welche H. Erdmann einige Angaben gemacht hat[3]).

Oxyketonfarbstoffe.

Im Anschlusse an die vorjährigen Arbeiten über Maclurin und verwandte Körper[4]) sprechen C. Ciamician und P. Silber[5]) sich von Neuem für die Auffassung des genannten Farbstoffes als Pentaoxybenzophenon

$$CO{<}^{C_6H_2(OH)_3}_{C_6H_3(OH)_2}$$

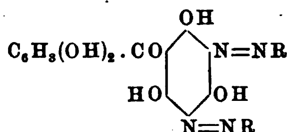
aus. Die aus dem Maclurin durch Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung erhaltene Verbindung $C_{23}H_{18}O_{10}$ wird als Tetraacetylderivat des entsprechenden Tetraoxyphenylcumarins

$$C_6H_2(OH)_2{<}^{O-CO}_{C.C_6H_3(OH)_2}{\gg}CH$$

formulirt. — Azoderivate des Maclurins sind von Ch. S. Bedford und A. G. Perkin[6]) beschrieben worden. Die Einwirkung von Diazokörpern führt stets zur Bildung von Disazofarbstoffen, welche folgendermafsen formulirt werden:

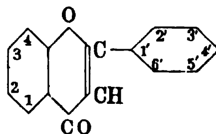
---

[1]) D. R.-P. 82748 v. 13. Juli 1894. — [2]) Engl. Pat. 5853 v. 21. März 1894; Chem. Ind. 18, 298. — [3]) Chem. Ind. 19, 7, 8. — [4]) Jahrb. 4, 550, 564. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1393 (1895). — [6]) Journ. chem. soc. 1, 933 (1895).

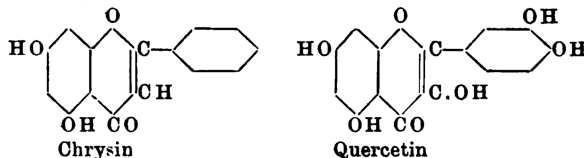


Sie können auf ungebeizter Wolle und Seide im sauren oder auf metallgebeizter Faser im neutralen Bade gefärbt werden. Der Begleiter des Maclurins im Gelbholze, das Morin, giebt keine brauchbaren Producte. — Die Azofarbstoffe des Maclurins wurden schon vor einiger Zeit von Bedford aus dem Gelbholzextracte dargestellt und als „Fustin" in den Handel gebracht.

Wie vor zwei Jahren berichtet [1]), hat St. v. Kostanecki das dem Quercetin nahestehende Chrysin als Dioxyderivat einer xanthonähnlichen Muttersubstanz erkannt, welche den Pyronring enthält und sich als ein phenylirtes Phenopyron charakterisirt. Von diesem Körper leiten sich auch das Quercetin und Fisetin, vielleicht auch noch andere gelbe Pflanzenfarbstoffe ab. In einer neueren Mittheilung führen deshalb St. v. Kostanecki und J. Tambor [2]) für diesen, bisher freilich hypothetischen Körper den Namen Flavon ein, und formuliren ihn in Rücksicht auf die Isomerieverhältnisse seiner Derivate:



Chrysin, welches durch Säure in Phloroglucin, Benzoësäure und Essigsäure gespalten wird, erscheint hiernach als ein 1,3-Dioxyflavon; Quercetin zerfällt in Phloroglucin, Protocatechusäure und Glycolsäure, wonach ihm die zweite der beiden folgenden Formeln zu ertheilen ist:

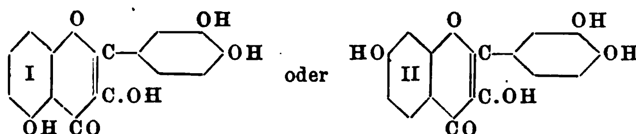


Chrysin Quercetin

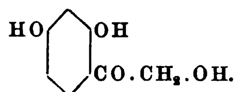
Das im Pyronkerne hydroxylirte Flavon wird von den Verff. Flavonol genannt; Quercetin ist dann ein 1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavonol. Das Fisetin [3]) liefert als Spaltungsproducte Resorcin, Protocatechusäure und Glycolsäure. Hiernach mufs ihm eine der beiden Formeln

---

[1]) Jahrb. 3, 492. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2302 (1895). — [3]) Vergl. Jahrb. 3, 511.



zukommen. Von diesen wird II entschieden bevorzugt, da das Fisetin beim Alkyliren leicht in Tetramethyl- bezw. Tetraäthylfisetin überführbar ist. Nach den in der Xanthongruppe gemachten Erfahrungen[1]) wäre von einem Körper der Formel I zu erwarten, dafs beim Alkyliren das Hydroxyl an der Stelle I unangegriffen bleiben und ein Trialkylfisetin entstehen würde. — Die Richtigkeit dieser Schlufsfolgerung wurde noch weiter experimentell bestätigt; das durch Alkalispaltung des Fisetins neben Protocatechusäure entstehende Fisetol erhält dann die Formel



Diese Ergebnisse sind in guter Uebereinstimmung mit älteren und neueren Arbeiten von J. Herzig, welcher schon vor einigen Jahren für das Quercetin die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ aufgestellt hat (statt $C_{24}H_{16}O_{11} + 3H_2O$) und neuerdings für das Fisetin eine mit der obigen übereinstimmende Constitution annimmt[2]).

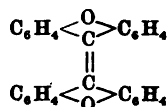
A. G. Perkin und L. Pate[3]) haben gefunden, dafs Quercetin und Fisetin sich mit je 1 Mol. Schwefelsäure, Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure zu krystallinischen Verbindungen vereinigen. Sie theilen diese Eigenschaft mit manchen ähnlich constituirten Farbstoffen (z. B. auch mit gewissen Phtaleïnen), unterscheiden sich aber auch von manchen darin in charakteristischer Weise. So verhält sich Morin den Haloïdsäuren gegenüber wie Quercetin und Fisetin; mit Schwefelsäure dagegen vereinigt es sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser. — Die Säureadditionsproducte der genannten Farbstoffe werden durch Wasser fast augenblicklich in ihre Componenten zerlegt.

Aus den Gelbbeeren haben A. G. Perkin und J. Geldard[4]) einen neuen, von ihnen Rhamnazin genannten Körper isolirt, welcher die Formel $C_{17}H_{14}O_7$ besitzt und für einen Quercetindimethyläther, $C_{15}H_8(CH_3)_2O_7$, erklärt wird.

Ueber Xanthonderivate ist zunächst zu berichten, dafs G. Gurgenjanz und St. v. Kostanecki[5]) durch Reduction des

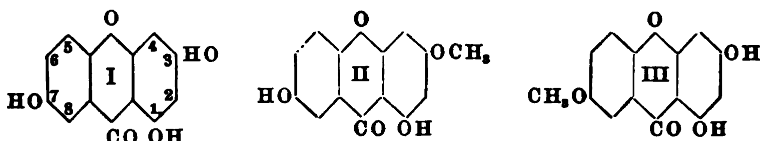
[1]) Vergl. Jahrb. 3, 497. — [2]) Ibid. 1, 493; 3, 510; ferner Monatsh. f. Chem. 15, 683; 16, 312. S. auch C. Liebermann, ibid. 16, 180. — [3]) Journ. chem. soc. 1, 644 (1895). — [4]) Ibid. 1, 496 (1895). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2310 (1895).

Xanthons in saurer Lösung[1]) eine Verbindung $C_{26}H_{16}O_2$ erhielten, welche sie als Dixanthylen bezeichnen und



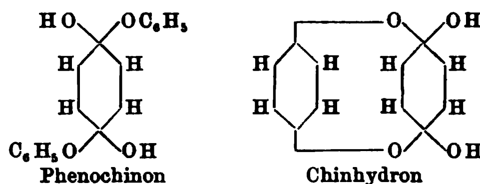
formuliren. Die homologen Xanthone geben entsprechende Reductionsproducte.

Der Gentiseïn, dessen Monomethyläther das Gentisin, den gelben Farbstoff der Enzianwurzel, darstellt, ist durch St. v. Kostanecki und J. Tambor als 1, 3, 7-Trioxyxanthon (I) charakterisirt worden[2]). Durch Methyliren haben sie das Gentiseïn in Gentisin übergeführt, wonach für letzteres die Wahl zwischen den Formeln II und III blieb[3]):



Die Genannten haben nun versucht, die Frage auf synthetischem Wege, nämlich durch Condensation von Monomethyl-Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin zu lösen, sind aber nicht zu entscheidenden Ergebnissen gelangt[4]).

Die Constitution des durch Vereinigung von Chinon und Phenol entstehenden Phenochinons ist von C. L. Jackson und G. Oenslager[5]) discutirt worden; sie stellen für dieses und das ihm verwandte Chinhydron die folgenden Formeln auf:

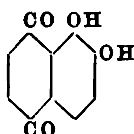


Phenochinon Chinhydron

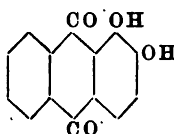
Den schon im vorjährigen Berichte erwähnten Untersuchungen über das Naphtazarin sind im abgelaufenen Jahre mehrere

[1]) Ueber die Reduction des Xanthons in alkalischer Lösung vergl. Jahrb. 3, 495. — [2]) Jahrb. 3, 497; 4, 552. — [3]) Die Stellung der OCH_3-Gruppe in I ist so gut wie ausgeschlossen, da die in dieser Stellung des Xanthonmoleküls befindlichen OH-Gruppen, wie schon oben erwähnt, sich nach den bisherigen Erfahrungen kaum alkyliren lassen. — [4]) Monatsh. f. Chem. 16, 919. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1614 (1895).

weitere auf denselben Körper bezügliche Arbeiten gefolgt. In einer gröfseren Abhandlung haben Th. Zincke und M. Schmidt[1]) eine ganze Anzahl von Derivaten des Naphtazarins beschrieben; sie gelangen zu dem Schlusse, dafs die schon früher angenommene Constitutionsformel, welche das Naphtazarin dem ihm so ähnlichen Alizarin an die Seite stellt:

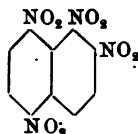


Naphtazarin

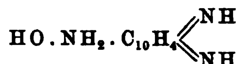


Alizarin

wenn nicht sicher bewiesen, so doch sehr wahrscheinlich geworden ist; insbesondere haben sie den Nachweis geführt, dafs das Naphtazarin sich bestimmt vom α-Naphtochinon ableitet, und nicht etwa vom β-Naphtochinon. Die Frage ist in Rücksicht auf das vor einigen Jahren entdeckte i-Naphtazarin[2]) von doppeltem Interesse. — Im Anschlusse hieran hat C. Liebermann[3]) einige seine früheren Arbeiten ergänzende Thatsachen mitgetheilt. — Sicher bewiesen wurde endlich die angenommene Constitutionsformel durch W. Will[4]), welcher das 1,2,5,8-Tetranitronaphtalin



in glatter und einfacher Weise in Naphtazarin überführte. Der Körper giebt bei der Amidirung das entsprechende Tetraamidonaphtalin; dieses ist sehr unbeständig, die Lösungen seiner Salze oxydiren sich und geben dann auf Zusatz von Salzsäure direct Naphtazarin. Dabei entsteht ein Zwischenproduct, dessen Salze sich in Wasser mit kornblumenblauer Farbe lösen, vermuthlich ein Amidodiimidonaphtol



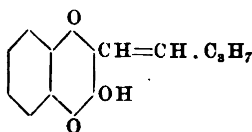
Durch diese Arbeit ist der in einem vorjährigen Patente der Bad. Anilin- u. Sodaf.[5]) so zu sagen enthaltene Theilbeweis für die Constitution des Naphtazarins vervollständigt worden. Nach dem genannten Patente kann das Naphtazarin sowohl aus dem 1,5- wie aus dem 1,8-Dinitronaphtalin gewonnen werden. Nach einem Zusatzpatente[6]) läfst man zur Darstellung des Naphtazarins den

[1]) Liebig's Ann. 286, 27. — [2]) Jahrb. 2, 492 ff. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1455 (1895). — [4]) Ibid. 396, 2234. — [5]) Jahrb. 4, 555. — [6]) D. R.-P. 79406 v. 1. Febr. 1894.

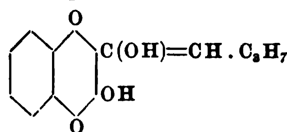
elektrischen Strom auf eine schwefelsaure Lösung des 1,8-Dinitronaphtalins einwirken. Man erhält zunächst das auch bei dem früheren Verfahren entstehende Zwischenproduct, welches sich dann leicht in Naphtazarin überführen läfst. — In entsprechender Weise resultirt bei der Einwirkung des Stromes auf ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin eine Mischung von Zwischenproducten, welche sich gleichfalls in Naphtazarin umwandeln lassen. Dies kann insofern von technischer Bedeutung sein, als ja bei der Dinitrirung des Naphtalins stets die 1,5- und die 1,8-Verbindung neben einander entstehen. — Nach Ch. Gafsmann[1]) soll Naphtazarin bequem darstellbar sein durch Erhitzen von 1,5-Dinitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt, unter Zusatz von 4 Proc. Infusorienerde[2]). A. Oesinger und Co. haben ein Patent auf ein im Wesentlichen hiermit identisches Verfahren erhalten[3]).

Nach H. Wichelhaus[4]) bildet sich durch Erwärmen von β-Naphtochinon mit Eisenchloridlösung ein als Di-β-Naphtochinonoxyd bezeichnetes Oxydationsproduct, $C_{20}H_{10}O_5$. Kocht man es mit Wasser, so entstehen in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Hydrate, welche durch Säuren wieder in das ursprüngliche Oxyd zurückverwandelt werden. Die Hydrate färben Wolle ohne Beize in schwachen Lösungen braun, in starken schwarz, Seide rothbraun; desgleichen wird chromgebeizte Wolle rothbraun gefärbt.

Zu den Naphtochinonderivaten gehört höchst wahrscheinlich auch ein gelber Farbstoff, welcher in den Samen von Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia, zwei in Süd-Wales und Victoria vorkommenden Pflanzen, enthalten ist, und welcher von E. H. Rennie untersucht wurde[5]). Derselbe steht nach Zusammensetzung und Verhalten der sogenannten Lapachosäure (Lapachol) nahe, welche sich in einem als Lapacho bezeichneten südamerikanischen Farbholze sowie in verschiedenen anderen Farbhölzern vorfindet und hauptsächlich von Paternò und Hooker studirt worden ist. Die wahrscheinliche Constitution beider Körper wird durch die Formeln



Lapachol



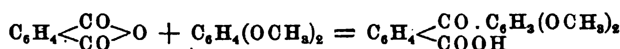
Lomatiafarbstoff

ausgedrückt[6]), wonach der in den Lomatia enthaltene Farbstoff ein Oxylapachol wäre. (Da derselbe zwei Hydroxylgruppen ent-

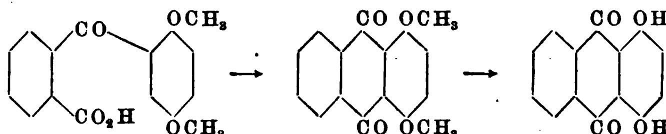
[1]) Bull. soc. ind. de Mulhouse, 13. Nov. 1895. — [2]) Vergl. Jahrb. 4, 475. — [3]) D. R.-P. 84892 v. 20. April 1895. — [4]) D. R.-P. 83042 v. 4. Dec. 1894. — [5]) Journ. chem. soc. 1895, 1, 784. — [6]) Vergl. Jahrb. 4, 170.

hält und bei der Oxydation Phtalsäure liefert, so kann man die obige Alkoholformel wenigstens nicht ohne Weiteres durch die tautomere Ketonformel ersetzen.)

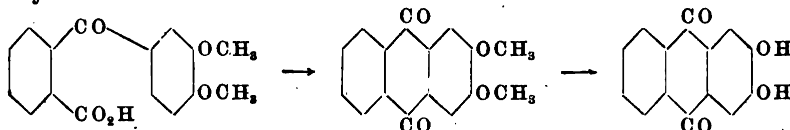
Auf dem Gebiete der Anthrachinonderivate sind zunächst einige interessante Synthesen zu erwähnen. K. Lagodzinski[1]) condensirte Phtalsäureanhydrid mit Dimethylhydrochinon in Schwefelkohlenstofflösung unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid. Es bildet sich zunächst der Dimethyläther einer Dioxybenzoylbenzoësäure:



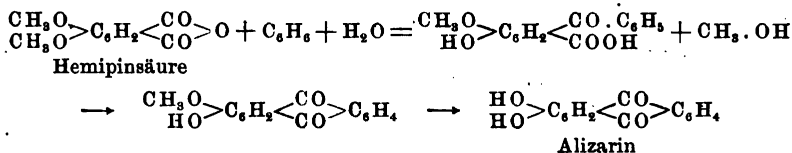
Diese spaltet leicht Wasser ab und geht dadurch in den Dimethyläther des Chinizarins über, welcher durch concentrirte Schwefelsäure zu Chinizarin verseift wird:



Ersetzt man bei dieser Synthese das Hydrochinondimethylat durch das isomere Veratrol, 1, 2-$C_6H_4(OCH_3)_2$, so gelangt man zum Hystazarin



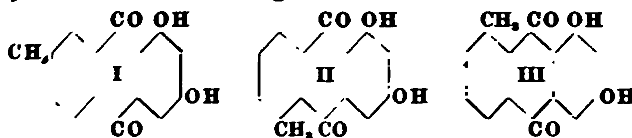
Eine ähnliche Reactionsreihe wurde dann auch auf Hemipinsäure, Dimethoxyphtalsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$, ausgedehnt[2]), führte aber nicht zu einem Derivate dieser Säure, sondern unter Abspaltung einer Methylgruppe zunächst zu einer Säure $C_{15}H_{12}O_5$ und dann weiter zum Monomethyläther des Alizarins. Derselbe läfst sich etwas schwer, am besten mit Jodwasserstoffsäure, zu Alizarin verseifen. — Das Zwischenproduct wird vorläufig als Oxymethoxybenzoylbenzoësäure bezeichnet. Hiernach wäre der Verlauf der Umsetzungen folgendermafsen zu formuliren:



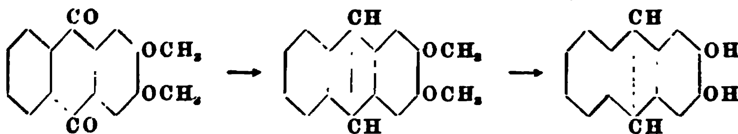
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 116 (1895). — [2]) Ibid. 28, 1427 (1895).

Bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dafs sich die als Zwischenglied in der Kette aufgefundene Säure $C_{15}H_{12}O_5$ in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelb-rosarother Färbung und feurig gelbgrüner Fluorescenz löst. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 100° schlägt die Färbung, unter Bildung des Alizarinmonomethyläthers, in Kirschroth um.

Ferner haben E. Schunck und L. Marchlewski[1]) durch Condensation von symmetrischer m-Dioxybenzoësäure mit m-Toluylsäure die beiden bisher noch unbekannten Methylpurpuroxanthine I und II, sowie aus symmetrischer Dioxybenzoësäure und o-Toluylsäure die Verbindung III erhalten:



Durch Reduction des oben erwähnten Hystazarindimethyläthers erhielt K. Lagodzinski ferner[2]) das entsprechende Dimethoxyanthracen, und aus diesem durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure das bisher unbekannte 2,3-Dioxyanthracen:



Gegen Oxydationsmittel zeigt dieser Körper — wenn er nicht vollkommen zerstört wird — eine bemerkenswerthe Beständigkeit; es gelang nicht, ihn in ein 2,3-Anthrachinon überzuführen, welches demnach nicht existenzfähig zu sein scheint. (Vergl. Jahrb. 4, 499.)

Das natürliche Vorkommen der Anthrachinonderivate war auch wieder Gegenstand mehrfacher Bearbeitung. Man nimmt bisher auf Grund einer älteren Untersuchung von Schlofsberger und Döpping[3]) an, dafs die Chrysophansäure (Dioxymethylanthrachinon, $C_{14}H_5CH_3O_2(OH)_2$) der Rhabarberwurzel mit einer in gewissen Flechten vorkommenden gelben Substanz identisch sei. Nach O. Hesse[4]) ist dies ein Irrthum[5]); Verf. schlägt vor, den Namen Chrysophansäure der aus der Rhabarberwurzel erhältlichen Verbindung zu lassen, für welche er die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ bestätigt. — Neben Chrysophansäure und Emodin [Trioxymethylanthrachinon, $C_{14}H_4.CH_3.O_2(OH)_3$] fand Hesse ferner[6]) in

---

[1]) Journ. chem. soc. 69, 68. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1533 (1895). — [3]) Liebig's Ann. 50, 213 (1844). — [4]) Ibid. 284, 191. — [5]) Vergl. auch den Abschnitt „Farbstoffe unbekannter Constitution". — [6]) Pharm. Journ 1895, S. 325; Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 1058.

chinesischem Rhabarber eine neue Substanz, das Rheïn. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_6$, wonach es ein Tetraoxymethylanthrachinon, $C_{14}H_3.CH_3.O_2(OH)_4$, sein könnte.

A. G. Perkin und J. J. Hummel haben ihre Untersuchungen über das Vorkommen von Anthrachinonderivaten in verschiedenen Pflanzen, über welche bereits vor zwei Jahren berichtet wurde [1]), fortgesetzt und die früheren Angaben zum Theil berichtigt [2]). In der Chaywurzel fanden sie, aufser den bereits erwähnten Körpern, noch den Hystazarinmonomethyläther, $C_{14}H_6O_2.OH.OCH_3$, und den dritten möglichen Anthragalloldimethyläther, $C_{14}H_5O_2.OH(OCH_3)_2$. — Das unter dem Namen Mang-Koudon, auch oung-Koudon oder jong-Koutong bekannte Farbmaterial ist der Wurzelbast von Morinda umbellata; es wird besonders auf Java zur Herstellung der sogenannten Battiks [3]) benutzt. Nicht weniger als 11 verschiedene Substanzen wurden daraus isolirt; aufser dem Morindon — ein schon früher bekanntes Derivat des Methylanthracens, $C_{15}H_{10}O_5$ — wurde u. a. ein Monomethyläther eines Trioxymethylanthrachinons, ein Dioxymethylanthrachinon, erhalten u. s. f. — Der Wurzelbast eines zu den Rhamnaceen gehörigen Strauches Ventilago Madraspatana liefert einen im südlichen Indien geschätzten rothen Farbstoff. Aus ihm wurden extrahirt: Emodinmonomethyläther, $C_{14}H_4.CH_3.O_2(OH)_2.OCH_3$, zwei Trioxy-$\alpha$-Methylanthranolmethyläther, $C_{16}H_{14}O_4$ u. s. f. Die Farbstoffe sind nicht lichtecht und stehen auch in der Seifenechtheit hinter den Alizarinfarbstoffen zurück. — Ferner fand A. G. Perkin [4]) in der Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum ein Glykosid Polygonin, $C_{21}H_{20}O_{10}$, welches bei der Spaltung Emodin giebt und in kleinerer Menge ein zweites Glykosid, aus welchem Emodinmonomethyläther abgespalten wurde; daneben ein Wachs, $C_{18}H_{28}O$. Die Wurzel hat keine färbenden Eigenschaften, dagegen enthalten die Blätter der Pflanze kleine Mengen einer Substanz, welche Aluminiumbeize gelb anfärbt.

Das im Rohanthracen enthaltene β-Methylanthrachinon ist von A. G. Perkin und F. Cope [5]) untersucht worden. Es giebt durch Oxydation eine β-Anthrachinonsäure, $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3.COOH$, welche durch Sulfiren in eine Anthrachinonmonosulfocarbonsäure, $C_{14}H_6O_2.SO_3H.COOH$, übergeht; diese liefert durch Erhitzen mit Kalilauge und etwas Salpeter unter Druck eine Oxyanthrachinoncarbonsäure, $C_{14}H_6O_2.OH.COOH$, durch

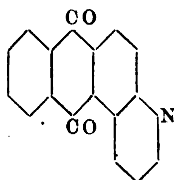
---

[1]) Jahrb. 3, 499. — [2]) Journ. chem. soc. 1, 817, 851, 944 (1894). — [3]) Unter Battiks versteht der Malaye mit Reservefarbe bedruckte und dann in der Indigoküpe und anderen Bädern ausgefärbte Gewebe; vergl. Jahrb. 2, 520. — [4]) Journ. chem. soc. 1, 1084 (1895). — [5]) Ibid. 1, 842 (1894).

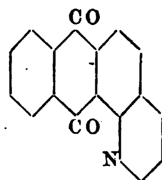
weiteres Schmelzen mit Alkali wird aus dieser Alizarin-β-Carbonsäure, $C_{14}H_5O_2(OH)_2COOH$, erhalten. Dieselbe liefert eine orangerothe Nitroalizarin-β-Carbonsäure; durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Arsensäure wird sie zu Purpurin-β-Carbonsäure, $C_{14}H_4O_2(OH)_3COOH$, oxydirt. Diese unterscheidet sich von dem isomeren ψ-Purpurin durch Unlöslichkeit in heifsem Toluol und Beständigkeit gegen kochende Natronlauge. Mit den entsprechenden Alizarinverbindungen verglichen, färben die beschriebenen Carbonsäuren gebeizte Baumwolle bläulicher und weniger seifenecht.

Prud'homme[1]) untersuchte die Beryll-Lacke der Anthrachinonfarbstoffe. Dieselben werden ohne Mitwirkung von Kalk erhalten, und zwar ist die Verbindung mit Alizarin und Alizarinbordeaux granatfarben, mit Alizarincyanin violett, mit β-Nitroalizarin ziegelroth, mit Alizarinblau ein grünstichiges Blau. Die Färbungen sind gegen kochende Seifenlösungen beständig.

Das Alizaringrün (aus α-Amidoalizarin durch die Skraup'sche Reaction bereitet) hat J. Pollack[2]) im Graebe'schen Laboratorium durch Destillation mit Zinkstaub im Vacuum in das zu Grunde liegende Anthrachinolin übergeführt. Dasselbe ist der bekannten, aus Alizarinblau in analoger Weise entstehenden Base isomer und ihr auch in den Eigenschaften ähnlich:



Base aus Alizarinblau
β-Anthrachinolin



Base aus Alizaringrün
α-Anthrachinolin

Ein Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Alizarinfarbstoffen gründet W. P. Dreaper[3]) auf deren Fähigkeit, mit Kupferoxyd unlösliche Lacke zu bilden. Bezüglich der Einzelheiten dieser Methode mufs auf die ausführliche Beschreibung verwiesen werden.

Von Patenten, welche sich auf Anthrachinonderivate beziehen, sind folgende zu erwähnen.

Die Farbw. Höchst[4]) suchen den bekannten Uebelstand, welcher darin besteht, dafs getrocknetes Alizarin im Färbbade seine Färbkraft nicht voll entwickelt, und welcher dazu nöthigt, den Farbstoff in Form 20procentiger Pasten zu verwenden, durch

---

[1]) Bull. soc. ind. Mulh., 10. April 1895. — [2]) Chem.-Ztg. 19, 1229. — [3]) Lehne's Färberzeitung 1894/1895, S. 44; nach Journ. soc. chem. ind. — [4]) D. R.-P. 81230 vom 23. Februar 1894.

einen Stärkezusatz zu beseitigen. Alizarinpaste wird mit kaltem Wasser und der nöthigen Menge Stärke gemischt, dann filtrirt, geprefst und bei niederer Temperatur getrocknet. Die so dargestellten Alizarine in Stücken zerfallen mit Wasser wieder zu Paste, die Stärke schadet dem Färbeprocesse nicht[1]).

Wie Alizarin durch Oxydation direct in das um eine OH-Gruppe reichere Purpurin übergeht, so gelang es den Farbw. Höchst[2]), durch Oxydation der Alizarinsulfosäure mit Salpetersäure in der Kälte die entsprechende Purpurinsulfosäure zu erhalten.

Beträchtlich ist wieder die Zahl der Patente, welche sich auf die Darstellung höher hydroxylirter Anthrachinone beziehen. Die meisten knüpfen entweder an die früher schon bekannt gewordene Hydroxylirung mittelst Schwefelsäure[3]) oder an die Oxydation nitrirter Anthrachinone[4]) an. Schon mehrfach wurde die Erfahrung gemacht, dafs bei derartigen energischen Reactionen gewisse Zusätze vortheilhaft, insbesondere mäfsigend einwirken. Die Farbenfabriken Bayer[5]) haben nun gefunden, dafs die Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolekül durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure einer allgemeineren Anwendung fähig ist, wenn sie bei Gegenwart von Borsäure ausgeführt wird. Durch diese werden sowohl die bereits vorhandenen als die neu entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterificirt und dadurch die Farbstoffe gegen die bei den erforderlichen hohen Temperaturen eintretende zerstörende Wirkung der Schwefelsäure geschützt. Erhitzt man z. B. Anthrachryson (oder die dasselbe liefernde 1, 3, 5-Dioxybenzoësäure) bei Gegenwart von Borsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so giebt es leicht und glatt hauptsächlich Hexaoxyanthrachinon; ohne Borsäure hingegen ist der technische Effect bei gleicher Arbeitsweise gleich Null: das Anthrachryson wird langsam zerstört. — Andere Anthrachinonderivate, welche die Hydroxylgruppen auf beide Benzolkerne vertheilt enthalten, wie Anthrarufin, Oxychrysazin, Anthraflavin etc. lassen sich ebenso in Hexaoxyanthrachinon überführen. Anthrachinon selbst liefert bei dem entsprechenden Verfahren Chinizarin und weiter Purpurin. — Mit gleichem Erfolge wurden auch bromirte Anthrachinonderivate, sowie die Mono-, Di- oder Trioxyanthrachinonchinoline derselben Reaction unterworfen. Der aus Dibromanthrachryson erhaltene Farbstoff färbt chromirte Wolle intensiv blau.

Ohne Anwendung von Borsäure wurden nach dem ursprünglichen Verfahren auch die Bromderivate des Alizarins hydroxylirt,

---

[1]) Vergl. Jahrb. 4, 561. — [2]) D. R.-P. 84774 v. 10. Mai 1895. — [3]) Vergl. Jahrb. 1, 488; 2, 495; 3, 504; 4, 558. — [4]) Ibid. 3, 506; 4, 560. — [5]) D. R.-P. 81481 v. 19. December 1893; 81959 v. 24. December 1893; 81960 v. 28. December 1893; 81961 v. 18. Jan. 1894; 81962 v. 14. August 1894.

wodurch Producte erhalten wurden, welche Aluminium- und Chrombeizen in bedeutend blaueren Tönen anfärben als die entsprechenden Ausgangsmaterialien [1]).

Auch bei der Ueberführung nitrirter Anthrachinone in Beizfarbstoffe mittelst concentrirter bezw. rauchender Schwefelsäure kann ein Zusatz von Borsäure von Nutzen sein [2]). So wurde aus Dinitroanthrachinon hauptsächlich Hexaoxyanthrachinon, neben stickstoffhaltigen Farbstoffen, erhalten. Je nach der Stärke der angewandten Schwefelsäure entsteht mehr von dem einen oder anderen, oder auch Sulfosäuren der betreffenden Farbstoffe. Das Hexaoxyanthrachinon färbt rein blau, die stickstoffhaltigen Producte mehr grünstichig. Bei Anwendung einer Schwefelsäure von 60° B. entstehen neben Hexaoxyanthrachinon auch variable Mengen des isomeren Alizarinhexacyanins. Bei diesem Verfahren ist es übrigens nicht nöthig, die nitrirten Anthrachinone erst zu isoliren; man kann die Nitrirung und die Darstellung des Farbstoffes zu einer Operation vereinigen, indem man das Anthrachinon in concentrirter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge des Nitrirungsmittels zusetzt und dann nach einigen Stunden, oder auch sofort, mit Borsäure bis zur Bildung des Farbstoffes erhitzt. Zur Nitrirung kann auch salpetrige Säure angewandt werden. Die aus Mononitroanthrachinon erhaltenen Farbstoffe färben Beizen erheblich rother als diejenigen aus Dinitroanthrachinon. Farbstoffe von grünerem Tone erhält man, wenn man Dinitroanthrachinon mit Schwefelsäure und Borsäure unter Zusatz von aromatischen Aminen, wie Anilin, Toluidin u. s. f. oder deren Salzen, erhitzt. An Stelle des Dinitroanthrachinons kann man bei dem ganzen Verfahren auch eine grofse Zahl anderer nitrirter oder amidirter Anthrachinonderivate — Nitroamido-, Nitrooxy-, Amido- oder Amidooxyanthrachinone — mit gleichem Erfolge anwenden.

Auch die Darstellung von Beizenfarbstoffen aus Dinitro- und Diamidoanthrachryson [3]) ist in mehrfacher Richtung weiter ausgebildet worden [4]). Erwähnt sei hier nur, dafs durch Erhitzen der Diamidoverbindung mit kohlensauren oder fixen Alkalien bezw. alkalischen Erden Hexaoxyanthrachinon entsteht.

Ueber stickstoffhaltige Anthrachinonfarbstoffe ist Folgendes zu berichten.

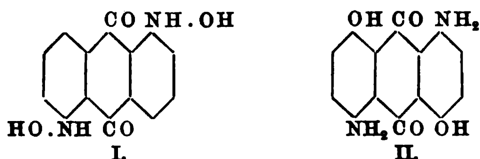
Die Farbwerke Höchst [5]) stellten durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α-Amidoalizarin eine Sulfosäure

---

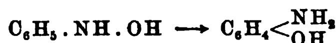
[1]) D. R.-P. 81 965 v. 18. August 1894. — [2]) Farbenf. Bayer, D. R.-P. 79 768 vom 20. Juli 1893; 81 244 vom 10. December 1893; 81 245 vom 15. December 1893; 83 055 vom 28. December 1893; 83 085 vom 21. Juni 1894; 84 505 vom 5. Februar 1895. — [3]) Vergl. Jahrb. 4, 561. — [4]) Farbwerke Höchst, D. R.-P. 81 741, 81 742 vom 11. Jan. 1895. — [5]) D. R.-P. 82 938 vom 1. December 1894.

dieses Körpers dar. Dabei tritt zunächst ein in kaltem Wasser schwer lösliches Zwischenproduct auf, vermuthlich ein Schwefelsäureäther oder eine Sulfaminsäure, welche erst durch Kochen mit Wasser in die α-Amidoalizarinsulfosäure übergeht. Letztere ist sowohl Säure als Beizfarbstoff; sie zieht auf Wolle in saurem Bade mit blaustichig-rother, auf Chrombeize mit pflaumfarbiger Nüance.

Bei der Reduction des o-Dinitroanthrachinons zu o-Diamidoanthrachinon entsteht ein in Alkalien mit blauer Farbe lösliches Zwischenproduct, welches durch Salzsäure als purpurrother Niederschlag gefällt wird[1]). Wie die Farbenfabriken Bayer[2]) gefunden, wird dieser Körper durch starke Mineralsäuren, besonders concentrirte Schwefelsäure, in eine neue, sehr beständige, gleichfalls alkalilösliche Verbindung übergeführt, welche als ein Diamidodioxyanthrachinon (II)



angesprochen wird. Der Körper färbt chromirte Wolle intensiv blauviolett (was mit obiger Formel kaum vereinbar erscheint). — Dem Römer'schen Zwischenproducte schreibt das Patent die Formel (I) zu, wonach seine Ueberführung in den Farbstoff der Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu p-Amidophenol[3])



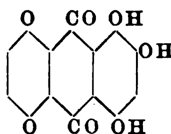
$$C_6H_5.NH.OH \longrightarrow C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$$

zu vergleichen wäre.

Eine ganze Reihe neuer Farbstoffe erhielten die Farbenfabriken Bayer[4]) durch Einwirkung von Persulfaten und Ammoniak auf Oxyanthrachinone. Aus Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin und Hexaoxyanthrachinon entstehen so Farbstoffe, welche im Wesentlichen gleiche Eigenschaften zeigen, wie die aus denselben Polyoxyanthrachinonen nach dem D. R.-P. 68112[5]) durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Anthradichinone erhaltenen Producte, und welche mit diesen jedenfalls identisch sind. Neue Farbstoffe entstehen dagegen aus Alizarinbordeaux und Alizarinblau. Offenbar werden bei diesem Verfahren die Polyoxyanthrachinone durch die Ueberschwefelsäure in die entsprechenden Anthradichinone[6]) übergeführt, z. B.:

---

[1]) H. Römer, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 367 (1883). — [2]) D. R.-P. 81694 v. 25. Mai 1893. — [3]) Jahrb. 4, 477. — [4]) D. R.-P. 79680 v. 15. September 1893. — [5]) Jahrb. 3, 507. — [6]) Ibid. 507.



Chinon des Alizarinpentacyanins

und diese dann durch das Ammoniak in Amidoderivate.

Wendet man dieselbe Reaction bei Gegenwart von schwefliger Säure oder deren Salzen auf Alizarinbordeaux an, so bildet sich eine Amidosulfosäure des Alizarinbordeaux[1]). Es findet hierbei also gleichzeitig Amidirung und Sulfirung statt. Man kann so auch Sulfosäuren des Alizarinbordeaux selbst darstellen, indem man den Farbstoff in alkalischer Lösung, aber bei Abwesenheit von Ammoniak, mit einem Sulfit und einem Persulfat behandelt.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachryson erhielten die Farbwerke Höchst[2]) einen braunschwarzen Küpenfarbstoff, welcher in Säuren und Alkalien unlöslich, in alkalischer Lösung reducirt wird und nach Art des Indigos auf der Faser waschecht fixirt werden kann.

Durch Condensation von Cöruleïn mit Anilin erhielt Prud'homme[3]) einen blauen basischen Farbstoff.

Indigo.

Ueber „Indigobildung aus Pflanzen der Gattung Indigofera" haben C. J. van Lookeren-Campagne und P. J. van der Veen[4]) eine Mittheilung gemacht, in der sie angeben, dafs der wässerige Extract der Blätter dieser Pflanzen mit Lackmus und Rosolsäure alkalisch, mit Phenolphtaleïn aber sauer reagire. Dies ist an sich schwer verständlich; die Frage ist aber von Interesse, weil sie mit derjenigen nach der Form, in der der Farbstoff in dem Safte der Pflanzen enthalten ist, eng zusammenhängt. Die hierüber vorhandenen Angaben sind widersprechend. Bekanntlich werden bei der Indigobereitung aus den Indigofera die Pflanzen mit Wasser bedeckt einer Gährung überlassen; nach Ablauf derselben wird die Flüssigkeit in besondere Kufen abgelassen, in denen der Farbstoff durch Schlagen mit Bambusstöcken niedergeschlagen wird. Es liegt nahe, anzunehmen, dafs er in der gegohrenen Flüssigkeit als Indigweifs gelöst ist und beim Schlagen durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird. Hiermit im Widerspruch ist die Angabe, dafs die aus den

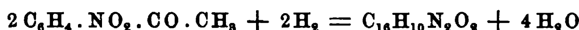
[1]) D. R.-P. 82346 vom 18. November 1893. — [2]) D. R.-P. 83068 vom 20. November 1894. — [3]) Bull. soc. ind. de Mulhouse, 12. December 1894. — [4]) Landw. Versuchsst. 46, 249; Ber. d. d. chem. Ges. 28 (1895), Ref. 1014.

Gährungskufen abfliefsende Lauge saure Reaction besitze[1]); dem gegenüber sagt G. v. Georgievics[2]), man lasse die Gährung in alkalischer Lösung vor sich gehen, zu welchem Zwecke ein Zusatz von Kalk oder Ammoniak gemacht werde.

Die Genannten haben ferner den bei der Spaltung des Indicans hervorgehenden, von Schunck als Indiglucin bezeichneten Zucker näher untersucht und gefunden, dafs derselbe mit Dextrose identisch ist[3]).

Die erste Synthese des Indigblaus ist bekanntlich vor etwa 25 Jahren von C. Engler und A. Emmerling[4]) durch Destillation von Nitroacetophenon mit Natronkalk und Zinkstaub bewerkstelligt werden. Sie erhielten freilich dabei nur Spuren des Farbstoffes und spätere Wiederholungen des Versuches ergaben stets negative Resultate. Der Grund dieser unbefriedigenden Ergebnisse lag offenbar in dem Umstande, dafs das verwandte Nitroproduct nur theilweise aus dem für die Indigobildung allein in Betracht kommenden o-Körper bestand. C. Engler hat nun den Versuch mit reinem o-Nitroacetophenon wieder aufgenommen und konnte dabei die Bedingungen zu seinem Gelingen präcisiren[5]). Sie sind in der Originalabhandlung eingehend beschrieben; die Menge des entstandenen Farbstoffes scheint freilich immer eine minimale zu sein.

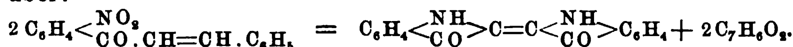
Seine Bildung wird durch die Gleichung



$$2\,C_6H_4.NO_2.CO.CH_3 + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4\,H_2O$$

veranschaulicht.

Im Anschlufs hieran hat C. Engler in Gemeinschaft mit K. Dorant[6]) einige weitere Indigobildungen beobachtet, deren eine dadurch ein besonderes Interesse erweckt, dafs sie in Folge eines unter der Wirkung des Sonnenlichtes eintretenden intramolekularen Oxydationsprocesses vor sich geht: Das Benzyliden-o-Nitroacetophenon (aus o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd) färbt sich in directem Sonnenlichte ziemlich rasch blau und geht unter Abspaltung von Benzoësäure (und Bittermandelöl) in Indigo über:



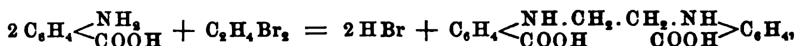
$$2\,C_6H_4<^{NO_2}_{CO.CH=CH.C_6H_5} = C_6H_4<^{NH}_{CO}>C=C<^{NH}_{CO}>C_6H_4 + 2\,C_7H_6O_2.$$

Eine praktische Verwerthung dieser Reaction ist, u. a. wegen zu geringer Ausbeute, ausgeschlossen. Diesen Zweck dagegen verfolgen offenbar einige andere, auch durch Patent geschützte Verfahren.

---

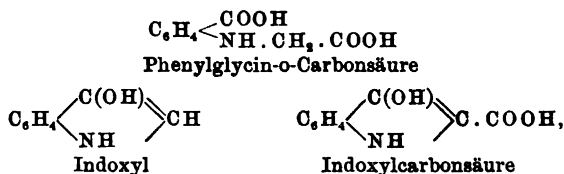
[1]) Schützenberger-Schröder, Farbstoffe II, S. 515 (1870). — [2]) Der Indigo, Leipzig und Wien 1892, S. 14. — [3]) Landw. Versuchsst. 45, 195; Ber. d. d. chem. Ges. 28 (1895); Ref. 228. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 3, 885 (1870). — [5]) Ibid. 28, 2497 (1895). — [6]) Ibid. 28, 2497 (1895).

J. Fränkel und K. Spiro[1]) stellten aus Anthranilsäure und Aethylenbromid Aethylendianthranilsäure dar:



welche dann weiter durch Schmelzen mit Alkali und nachherige Oxydation Indigblau liefert. An Stelle der Säure kann man auch deren Salze oder Ester verwenden. Das Verfahren schliefst sich an die ähnlichen Indigobildungen aus Phenylglycin, Phenylglycincarbonsäure etc. an[2]). Dasselbe gilt von einem Verfahren der Actien-Gesellschaft für Anilinfabr. in Berlin[3]), nach welchem künstlicher Indigo dargestellt werden soll durch Verschmelzen von methylirter Anthranilsäure mit Aetzalkalien unter möglichstem Luftabschlufs, Lösen der Schmelze in Wasser und Oxydation durch Luft oder ein anderes Oxydationsmittel.

Die Bad. Anilin- u. Sodaf.[4]) stellte durch Schmelzen von Phenylglycin-o-Carbonsäure mit Aetznatron Indoxyl bezw. Indoxylcarbonsäure dar:



welche für sich oder auf der Faser leicht in Indigblau übergeführt werden können.

Wie schon früher mehrfach, so sind auch neuerdings die zur Synthese des Indigblaues führenden Methoden zur Darstellung substituirter Indigotine benutzt worden. So erhielten A. Baeyer und E. Wirth[5]) durch Einwirkung von Natronlauge auf o-Nitro-m-Bromcinnamylmethylketon, $C_6H_3Br.NO_2.CH{=}CH.CO.CH_3$, den m-Dibromindigo, $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$, und in entsprechender Weise den m-Dichlorindigo, $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. Beide sind dem gewöhnlichen Indigblau sehr ähnlich.

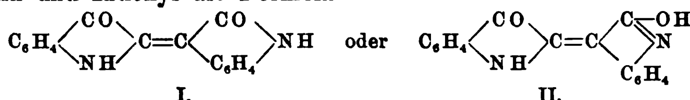
Eine sehr merkwürdige Bildung von Körpern der Indigogruppe beobachteten P. Friedlaender und J. Weisberg[6]): sie erhielten durch Oxydation von α-Nitronaphtalin mit Kaliumpermanganat, neben einer kleinen Menge von α-Nitrophtalsäure, Isatincarbonsäure; diese giebt mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure Indopheníncarbonsäure; durch Einwirkung von

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1685 (1895); D. R.-P. 83056 vom 5. September 1894. — [2]) Vergl. Jahrb. 1, 494; 3, 509. — [3]) D. R.-P. 79409 vom 16. März 1894. — [4]) D. R.-P. 85071 vom 3. April 1894. — [5]) Liebig's Ann. 284, 154. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1641 (1895).

Phosphorchlorid und Jodwasserstoffsäure geht sie in Indigocarbonsäure über [1]).

Die rothen Isomeren des Indigotins sind von E. Schunck und L. Marchlewski [2]) eingehend untersucht worden. Bisher unterschied man drei solche Körper: 1) das von Schunck als Bestandtheil des natürlichen Indigos aufgefundene „Indirubin“; 2) das von Baeyer durch Reduction von Isatinchlorid gewonnene „Indigpurpurin“; 3) den gleichfalls von Baeyer durch Einwirkung von Isatin und Indoxyl erhaltenen, ebenfalls als Indirubin bezeichneten Körper. Die genaue Untersuchung ergab nun, dafs alle drei Körper identisch sind. — Baeyer hat für das Indirubin aus Isatin und Indoxyl die Formeln



angenommen [3]). Schunck und Marchlewski discutiren dem gegenüber noch die Frage, ob nicht die Verschiedenheit von Indigblau und Indigroth auf geometrischer Isomerie beruhe. Obwohl es unter gewissen Umständen gelingt, Indirubin in Indigblau umzuwandeln, sprechen sie sich doch gegen diese Annahme aus. Gegen die obige Formel II. machen sie geltend, dafs Indirubin sich nicht in Alkalien löst und sich nicht acetyliren läfst, wonach die Formel I. wohl als wahrscheinlichster Ausdruck für die Constitution des Indirubins angesehen werden mufs.

Auch einige neue Vorschläge zur Gehaltsbestimmung des Indigos sind wieder gemacht worden. F. Stolba [4]) extrahirt den Farbstoff mit verschiedenen Lösungsmitteln, trocknet und wägt den Rückstand, verascht ihn und bringt schliefslich die so ermittelten Mineralstoffe in Abzug. — J. Schneider [5]) gewinnt aus der zu untersuchenden Probe den Farbstoff durch Extraction mit kochendem Naphtalin und trennt dieses dann von ersterem durch Aether. — G. Engel [6]) benutzt die reducirende Wirkung einer Vanadylsulfatlösung zur titrimetrischen Bestimmung des Indigblaus in verdünnter Schwefelsäurelösung.

Farbstoffe unbekannter Constitution.

A. G. Perkin und F. Cope [7]) untersuchten das Holz von Artocarpus integrifolia, einem in Indien und Ceylon vorkommenden Baume, welches einen gelben, an der Luft dunkel werdenden Farb-

---

[1]) Vergl. Jahrb. 4, 563. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 539, 2525 (1895). — [3]) Ibid. 16, 2200 (1883); 17, 981 (1884). — [4]) Lehne's Färberztg. 1894/95, S. 110; nach The Dyer and Cal. printer. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 347. — [6]) Bull. soc. ind. de Mulh., 8. Mai 1895. — [7]) Journ. chem. Soc. 1, 937 (1895).

stoff enthält, zur Herstellung von Möbeln u. dergl. verwendet wird, und grofse Aehnlichkeit mit dem Gelbholz besitzt. Es wurde denn auch aus demselben der Farbstoff des letzteren, das Morin, isolirt. Aufserdem fand sich darin eine farblose Verbindung $C_{18}H_{16}O_7$ oder $C_{15}H_{12}O_6$, welche dem gleichfalls im Gelbholz enthaltenen Maklurin ähnlich ist und Cyanomaklurin genannt worden ist. Durch Alkalischmelze wurde daraus mit sehr schlechter Ausbeute Kresorcin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3(\overset{2,4}{O}H)_2$, und Kresorcincarbonsäure, $C_6H_2.CH_3(OH)_2COOH$, erhalten. — Das Cyanomaklurin besitzt ebenso wie das Maklurin die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. von Diazoverbindungen zu vereinigen [1]).

J. Herzig [2]) hat seine Untersuchungen über Brasilin und Hämatoxylin fortgesetzt [3]). Er kommt zu dem Ergebnisse, dafs diese beiden Farbstoffe vermuthlich hydrirte Benzolkerne enthalten, da ihre Aether in Form der Acetylderivate durch Oxydation in wasserstoffärmere Dehydroderivate übergeführt werden können:



$C_{16}H_9O(OCH_3)_4.OH$	$C_{16}H_5O(OCH_3)_4.OH$
Tetramethylhämatoxylin	Tetramethyldehydrohämatoxylin

Die letztere Verbindung ist im Gegensatze zu dem nicht dehydrirten Körper leicht alkalilöslich und leicht alkylirbar. Verf. schliefst hieraus, dafs die fünfte im Hämatoxylin, $C_{16}H_9O(OH)_5$, enthaltene Hydroxylgruppe bei der Dehydrirung aus dem alkoholischen in den Phenolzustand übergeht. — In entsprechender Weise wurde aus dem Brasilin Trimethylacetyldehydrobrasilin und Tetramethyldehydrobrasilin, $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$, erhalten; letzteres anscheinend in zwei isomeren Formen.

Verschiedene Präparate aus Hämatoxylin wurden dargestellt durch Einwirkung von Borax bezw. Ammoncarbonat auf Blauholzextract [4]) und für die Anwendung in der Färberei empfohlen. Ihre Natur mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

E. Donath [5]) berichtet über Verfälschung des Cochenillecarmins mit den Lacken von Theerfarbstoffen. Diese Zusätze sind durch die unvollständige Löslichkeit des verfälschten Productes in Ammoniak, sowie durch einen Veraschungsversuch zu entdecken.

Im Anschlusse an seine früheren Arbeiten über Kamala [6]) theilt A. G. Perkin [7]) mit, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Rottlerin neben p-Nitrobenzoësäure o- und p-Nitrozimmtsäure entstehen, wahrscheinlich auch p-Nitrobenzaldehyd. Eine bei 192° schmelzende gelbe krystallinische Substanz von der Formel

[1]) S. o. S. 499 f. — [2]) Monatsh. f. Chem. 16, 906. — [3]) Vergl. Jahrb. 3, 92; 4, 465. — [4]) P. T. Austen, Chem.-Ztg. 19, 860; W. J. Matheson u. Co., Chem. Ind. 1895, S. 299; R. J. Willis, Lehne's Färberztg. 1894/95, S. 190. — [5]) Lehne's Färberztg. 1894/95, S. 174. — [6]) Jahrb. 3, 512. — [7]) Journ. chem. Soc. 1, 230 (1895).

$C_{33}H_{36}O_9$ wird als Homorottlerin bezeichnet. Dem Rottlerin selbst wird auf Grund der Zusammensetzung seiner Salze die gegen früher verdreifachte Molekularformel $C_{33}H_{30}O_9$ ertheilt, welche vielleicht in $C_{32}H_{23}O(OH)_6COOH$ weiter aufgelöst werden kann. — P. Bartolotti[1]) erhielt durch Oxydation des Rottlerins mit alkalischer Permanganatlösung Benzoësäure und Oxalsäure; durch Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche noch nicht genügend charakterisirt werden konnten.

Die Ursache der Färbung von weifslichen, gelben und rothen Flechten ist von W. Zopf[2]) zum Gegenstande ausführlicher Studien gemacht worden, wobei er einerseits eine Reihe neuer, krystallisirbarer und meist prächtig gefärbter Körper erhielt, andererseits für gewisse, bisher als sehr selten geltende Flechtenstoffe eine weitere Verbreitung nachweisen konnte. Hier können nur einige der interessantesten Ergebnisse dieser Arbeit in aller Kürze aufgezählt werden. Die citronengelbe Farbe der im Gebirge häufigen Cetraria pinastri rührt nicht, wie man früher annahm, von Vulpinsäure, sondern von einer neuen, als Pinastrinsäure bezeichneten Verbindung, $C_{10}H_8O_3$, her. — Die Erdflechte Solorina crocea enthält die schön krystallisirende, prächtig roth gefärbte Solorinsäure, $C_{15}H_{14}O_5$; aus Rhizocarpon geographicum wurde die citrongelbe, rhombische Prismen bildende Rhizocarpsäure, $C_{13}H_{10}O_3$, isolirt, welche durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, je nach den Versuchsbedingungen, in Aethylpulvinsäure oder in Pulvinsäureanhydrid übergeht. — Ferner wurde die giftige Vulpinsäure (Methylpulvinsäure), welche bisher für einen sehr seltenen Flechtenstoff galt, in verschiedenen gelben Flechten nachgewiesen, ebenso die Aethylpulvinsäure; ferner Calycin, Psoromsäure und Zeorin. — Nicht weniger als 26 Flechtenarten haben sich als Atranorsäurebildner erwiesen, so dafs die bisher als selten geltende Atranorsäure zu den verbreitetsten Flechtenstoffen gezählt werden darf. Für diese Säure wird die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ (an Stelle der bisher angenommenen $C_{19}H_{18}O_8$) aufgestellt. Neben ihr wurde noch eine ganze Reihe anderer Stoffe in denselben Flechten aufgefunden, von denen hier nur noch die Hämatoïnsäure erwähnt sei. Sie steht in naher Beziehung zur Atranorsäure, welche als Anhydrid (Lacton) einer Säure $C_{20}H_{20}O_{10}$ erscheint, deren Methylester $C_{20}H_{19}O_{10}.CH_3 = C_{21}H_{22}O_{10}$ die Hämatoïnsäure ist.

Auch O. Hesse[3]) hat ausführliche Mittheilungen über Flechtenstoffe gemacht. Für die in der Usnea barbata vorkommende α-Usninsäure sind verschiedene Formeln discutirt worden, unter denen

---

[1]) Gazz. chim. 24, 2, 480. — [2]) Liebig's Ann. 284, 107; 288, 38. — [3]) Ibid. 284, 157.

Verf. sich für die von Paternò aufgestellte $C_{18}H_{16}O_7$ entscheidet; sie giebt ein Anhydrid, $C_{36}H_{30}O_{13}$, und ein Hydrazon, $C_{18}H_{16}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$. Durch Erhitzen mit Alkohol geht sie in Decarbusneïn, $C_{17}H_{18}O_6$, über, durch concentrirte Schwefelsäure in Usnolsäure, welche nach Hesse mit der α-Usninsäure isomer ist. — Ferner wurde aus der Usnea barbata Barbatin, $C_{19}H_{14}O$, isolirt. — Von den an anderen Flechten erhaltenen Ergebnissen sei ferner erwähnt, dafs Parmelia perlata Vulpinsäure enthält; aus Parmelia parietina wurde das Physcion gewonnen, welches ziegelrothe Nadeln bildet und $C_{15}H_9O_4(OCH_3)$ formulirt wird. Bei der Destillation mit Zinkstaub giebt letzteres angeblich Dimethylanthracen (mit der aufgestellten Formel nicht ganz leicht vereinbar). Aufser dem Physcion wurde aus derselben Flechte noch das Physcianin, $C_9H_9O_3(OCH_3)$, und Physciol, $C_7H_8O_3$, isolirt; letzteres betrachtet Verf. als einen Phenolalkohol.

In der Wurzelrinde von Toddalia aculeata und von Evodia meliaefolia haben A. G. Perkin und J. J. Hummel[1]) Berberin nachgewiesen. Beide Pflanzen sind Rutaceen, die erstere wird in Indien als gelbes Farbmaterial, letztere in China und Japan als Farbmaterial und Heilmittel verwendet.

H. C. Prinsen-Geerligs[2]) machte Mittheilung über einen als Ang-Khak bezeichneten chinesischen Pilzfarbstoff. Der zur Gruppe der Telebolae gehörige Pilz wird auf Reis gezüchtet, wobei man das Wuchern anderer Pilze durch Zusatz von sehr wenig Arsenik zum Reis verhindert. Der Pilz erzeugt beim Vegetiren an der Luft einen granatrothen Farbstoff. Der mit diesem beladene und getrocknete Reis bildet das zum Färben von Esswaaren dienende Handelsproduct. Der amorphe Farbstoff löst sich in Ammoniak mit grüner Fluorescenz; allmählich wird er durch alkalische Lösungen zersetzt. Chlorbaryum und Chlorcalcium fällen ihn aus der ammoniakalischen Lösung vollständig aus. Er ist stickstofffrei. Gegen Lösungsmittel und Reagentien zeigt er ein ähnliches Verhalten wie die meisten Anilinfarben, nur unterscheidet er sich durch seine Fällbarkeit mittelst Quecksilberoxyd. Diese Reaction kann von Nutzen sein, wenn etwa chinesische Weine auf Färbung mit Ang-Khak untersucht werden sollen. (Bezüglich der Anwendung von Schimmelpilzen in der japanischen Gährungsindustrie vergl. Capitel Gährungsgewerbe, S. 376.)

Im Anschlusse an die Pflanzenfarbstoffe sei noch erwähnt, dafs A. Fölsing[3]) die durch Diffusion aus fermentirten Farbhölzern gewonnenen Brühen dadurch reinigen will, dafs er sie mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure versetzt, darauf elektrolysirt und nach

[1]) Journ. chem. soc. 1, 412 (1895). — [2]) Chem.-Ztg. 19, 1311. — [3]) D. R.-P. 80036 v. 4. März. 1894; vergl. auch Jahrb. 3, 512.

erfolgter Oxydation und Schlammabscheidung mit Strontium- oder Baryumcarbonat neutralisirt. Die Farbkraft, Echtheit und Schönheit soll dadurch bedeutend erhöht werden.

Schliefslich ist noch über einige künstliche Farbstoffe zu berichten, über deren Constitution bisher nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann.

Die Bad. Anilin- u. Sodaf.[1]) erhielt durch Erhitzen von wasserfreier Gallussäure mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid einen unlöslichen blauen Beizenfarbstoff, welcher in Form von Paste zum Drucken und Färben verwendet werden soll. Er liefert auf chromirter Wolle lebhafte und lichtechte Färbungen.

Wie früher berichtet[2]), werden die Sulfosäuren der o-Amidonaphtole durch alkalische Oxydation in Sulfosäuren der 1,2-Naphtochinonimide übergeführt, welche braune oder violettschwarze Beizfarbstoffe bilden. Das aus der 1-Amido-2-Naphtol-4-Sulfosäure entstehende braun färbende Product wird nach einem Patente von Dahl u. Co. in Barmen[3]) durch Kochen mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien in wässeriger Lösung in einen Chrombeizen grün färbenden Farbstoff umgewandelt. — Weiter wurden grüne Beizfarbstoffe erhalten durch Condensation von 1 Mol. β-Naphtochinon oder dessen 4-Sulfosäure mit 1 Mol. einer α-Amidonaphtolsulfosäure und darauf folgende Oxydation in alkalischer oder essigsaurer Lösung. Der Condensationsprocefs geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, die Oxydation dagegen erfordert bei verschiedenen Condensationsproducten erhöhte Temperatur. Als geeignetstes Oxydationsmittel hat sich ein zweites Molekül β-Naphtochinon oder dessen Sulfosäure erwiesen. Die Condensation und Oxydation können auch in eine Operation zusammengefafst werden. — Die Farbstoffe bilden dunkle Pulver, welche sich in Wasser mit blaugrüner bis gelbgrüner Farbe lösen und mit Säuren in Roth umschlagen. Die Farbstoffe aus β-Naphtolderivaten färben auf Chrombeize in gelberen Tönen als diejenigen der α-Naphtolreihe.

Durch Erhitzen von 1,5-Dinitronaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure entsteht nach einem Patente der Farbenf. Bayer[4]) als Hauptproduct nicht Naphtazarin, wie ohne Anwendung von Borsäure, sondern eine Reihe von Farbstoffen, welche auf chromirter Wolle violette bis tiefschwarze Töne geben. Sie dürften dem Naphtazarin nahe stehen, unterscheiden sich aber von demselben scharf durch die rothe bis violette Farbe ihrer alkalischen Lösungen (Naphtazarin löst sich in Alkali mit

[1]) D. R.-P. 79571 v. 4. October 1893. — [2]) Fr. Reverdin und Ch. de la Harpe, Jahrb. 2, 466; 3, 430. — [3]) D. R.-P. 82097 v. 19. Januar 1895; 82740 v. 19. Februar 1895; 83969 v. 3. Mai 1895; 84850 v. 20. Juni 1895. — [4]) D. R.-P. 82574 v. 28. Januar 1894.

rein blauer Farbe). — Das 1,8-Dinitronaphtalin oder auch die technische Mischung derselben mit der 1,5-Verbindung führte die Bad. Anilin- u. Sodaf.[1]) durch Behandlung mit Schwefelnatrium in zwei substantive Baumwollfarbstoffe über, welche schwarze Färbungen von bedeutender Echtheit geben. Sie lassen sich auch direct auf der Faser erzeugen; einer derselben kommt unter der Bezeichnung Echtschwarz B in den Handel[2]).

„Nigrosinartige Farbstoffe" erhielt W. Brauns[3]) durch Erhitzen von Trinitrophenol mit Anilin oder dessen Homologen und deren Chlorhydraten. Es sind schwarze, in Spiritus mit rothvioletter Farbe lösliche Pulver, welche durch Sulfiren oder Verschmelzen mit Diaminen wasserlöslich gemacht werden können. Im Gegensatze zu den mittelst der Mononitrophenole dargestellten Sulfosäuren besitzen sie eine grofse Anziehungskraft zur Baumwollfaser. — Wasserlösliche „indulinartige Farbstoffe" werden erhalten durch Einwirkung von Trinitrophenol auf salzsaure Diamine der Benzolreihe mit oder ohne Zusatz der freien Basen. Auch diese zeichnen sich durch grofse Affinität zur Baumwollfaser aus, welche sie direct blau anfärben.

Nach P. Monnet[4]) entsteht aus Resorcin durch Erhitzen mit Nitrit und Kaliumbichromat ein wasserlöslicher, als Resorcinschwarz bezeichneter Farbstoff, welcher auf Wolle und Seide in schwach saurem Bade fixirt wird. Schwarze substantive Baumwollfarbstoffe erhielt andererseits R. Vidal[5]) durch Erhitzen von Brenzcatechin oder Hydrochinon mit Schwefel in Gegenwart von Ammoniak oder aliphatischen Aminen auf 180 bis 220°. Sie lösen sich in Alkalicarbonaten und Schwefelalkalien mit flaschengrüner Farbe und werden durch Säuren als braune, an der Luft schwarz werdende Niederschläge gefällt. Auf der ungebeizten Pflanzenfaser geben sie schwarzgrüne Färbungen, welche, mittelst Eisenchlorid oder Kaliumbichromat fixirt, in Schwarzblau übergehen. Diese Färbungen besitzen bedeutende Echtheit. Nach der Beschreibung erinnern sie an den sogenannten Cachou de Laval, welcher durch Schmelzen organischer Substanzen, wie Sägemehl, Kleie u. s. f. mit Schwefelnatrium bereitet wird.

A. Thauss und O. Scherler[6]) erhielten durch Condensation von 2 Mol. Diäthyl-m-Amidophenol mit 1 Mol. gewisser Monocarbonsäuren eine ganze Reihe rother fluorescirender Farbstoffe, welche zu den Pyroninen in naher Beziehung stehen dürften. Als besonders geeignet zur Farbstoffbildung erwiesen sich Essigsäure

---

[1]) D. R.-P. 84989 v. 28. Mai 1893. — [2]) H. Erdmann, Chem. Ind. 19, 7. — [3]) D. R.-P. 84293, 84294 v. 2. December 1894. — [4]) Lehne's Färberztg. 1894—95, S. 207. — [5]) D. R.-P. 84632 v. 21. October 1893. — [6]) D. R.-P. 79168 v. 30. Juni 1893.

und deren Halogenderivate, einfach und mehrfach substituirte Benzoësäuren, namentlich Nitro- und Sulfobenzoësäuren; ferner einzelne aromatische Derivate der Essigsäure, wie Phenylessigsäure, Naphtylglycin, Hippursäure. Die Säure hat im Allgemeinen keinen grofsen Einflufs auf den Farbenton, welcher meist rosa ist. Nur Nitro- oder Oxygruppen bewirken eine Vertiefung der Farbe nach Violett bis Blau. Aus neutralem oder schwach saurem Bade färben die Farbstoffe Wolle und Seide unmittelbar und mit Fluorescenz; Baumwolle nach vorheriger Beizung. Die Färbungen sollen sich durch Echtheit gegen Licht und Luft auszeichnen.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedlaender.

Literatur. Die literarische Thätigkeit auf diesem Gebiete ist im verflossenen Jahre eine aufserordentlich rege gewesen. Die starke Vermehrung des Materials bringt es naturgemäfs mit sich, dafs mehr und mehr einzelne Capitel eine eigene specielle Bearbeitung finden, und man darf angesichts dieser häufig recht umfangreichen Specialwerke schon die Frage aufwerfen, ob es noch möglich oder zweckmäfsig ist, den gesammten vorhandenen Stoff in einem einzigen Handbuche übersichtlich und erschöpfend darzustellen. Die mechanische, maschinelle wie die rein chemische Seite der Färberei und Druckerei erfordern eine specielle Behandlung und haben dieselbe auch literarisch in vorzüglicher Weise gefunden. Dasselbe gilt von den eigentlichen Druck- und Färbemethoden. Ein Versuch, sämmtlichen Zweigen dieser wichtigen Industrie in einem einzigen Werke in übersichtlicher Form gerecht zu werden, ohne den für ein Handbuch zulässigen Umfang zu überschreiten, mufste gegenwärtig gewagt erscheinen; die Aufgabe ist jedoch zunächst noch in sehr befriedigender Form gelöst durch die von Dr. R. Löwenthal besorgte deutsche Ausgabe des Handbuches der Färberei der Gespinnstfasern von Dr. E. Knecht, Chr. Rawson und Dr. R. Löwenthal (Berlin, W. u. S. Löwenthal), welche in Lieferungen erschienen, seit Jahresfrist abgeschlossen vorliegt und in zwei starken Bänden von 1250 Seiten das vorhandene Material in gedrängter Form, aber äufserst übersichtlich und vollständig wiedergiebt. Das Werk ist für den Studirenden wie für den Lehrer gleich werthvoll und empfehlenswerth, doch wird auch der Praktiker daraus in vielen Fällen dankenswerthe Belehrung und Anregung zu schöpfen wissen.

Von einem auf drei Lieferungen berechneten Werke von J. Zipser, „Die textilen Rohmaterialien und ihre Verarbeitung zu Gespinnstfasern“ (Fr. Deuticke, Wien 1895) ist

bis jetzt erst der erste Theil erschienen, welcher in kurzer, wesentlich für den Unterricht bestimmter Form die verschiedenen Rohmaterialien und ihre Prüfungsmethoden behandelt.

Interessenten, welche sich einen vollständigen Ueberblick über das Gebiet der Flachsindustrie in chemischer, maschineller und nationalökonomischer Hinsicht verschaffen wollen, sei eine Broschüre von Prof. Pfuhl, „Weitere Fortschritte in der Flachsgewinnung“ (Riga, N. Kymmel) bestens empfohlen.

Lebhaft, wenngleich aus verschiedenen Gründen wohl vergeblich, macht Fel. Michotte in einem kleinen Werke „L'ortie“ (Paris, Michelet) Propaganda für die Verwendung der Faser der europäischen Nessel (urtica urens), welche bekanntlich die Concurrenz mit der Ramiefaser nicht bestehen konnte.

Von Specialwerken der Seidenindustrie sei in erster Linie die Publikation von C. H. Steinbeck, „Bleichen und Färben der Seide und Halbseide in Strang und Stück“ (Berlin, Julius Springer) genannt; die an Bedeutung noch immer zunehmende Färberei der Halbseide findet hier zum ersten Male eine entsprechend eingehende Behandlung. Die Ausstattung des Werkes ist bis auf einige kleine Versehen in den beigegebenen Mustern eine vorzügliche. Nahezu dasselbe Material behandelt (in mehr empirischer Weise) G. H. Hulst, „Silk dyeing printing and finishing“ (London, G. Bell u. Sons).

Ein neues Werk des bekannten Hartleben'schen Verlages von V. Joclét, Die Kunst- und Feinwäscherei in ihrem ganzen Umfange, ist wesentlich für praktische Bedürfnisse bestimmt.

Die Spinnfasern.

Die bekannten Specialisten auf dem Gebiete der Pflanzenfasern, C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle, haben ihre Erfahrungen über das Verhalten der verschiedenen Faserstoffe in chemischer Hinsicht in einem vorzüglich ausgestatteten und mit zahlreichen Phototypien versehenen Werke (Cellulose, an outline of the structural Elements of plants, with reference to their natural history and industrial uses. Longmans Green u. Co., London 1895) gesammelt, das allen weiteren Forschungen als Grundlage dienen mufs, auch wenn man sich mit den theoretischen Ansichten der Verfasser nicht immer wird einverstanden erklären können. Die wichtigsten Ergebnisse sind bereits in diesem Jahrbuche wiederholt besprochen worden [1].

Dieselben Autoren [2] machten vor einiger Zeit die interessante Beobachtung, dafs Cellulose durch Schwefelkohlenstoff bei Gegen-

[1]) Jahrb. 1893, S. 515; 1894, S. 569. — [2]) Ibid. 1893, S. 516.

wart von Alkali in ein lösliches Xanthogenat verwandelt werde, an dessen technische Verwendung weitgehende Hoffnungen geknüpft wurden, die freilich bis jetzt nicht in Erfüllung gingen. Ein beachtenswerthes Referat über diesen Gegenstand bringt Fr. Haber [1]).

Herstellung und Eigenschaften einer wasserlöslichen Cellulosebisulfosäure (?) beschreibt A. L. Stern [2]). Eine lösliche Tetraacetylcellulose, die als Ersatzmittel für Collodium vorgeschlagen wird, stellten Ch. Fr. Cross und E. J. Bevan dar [3]).

Das eigenthümliche Verhalten der Baumwollfasser gegen concentrirte Alkalien (Natronlauge) in der Kälte wurde bekanntlich schon vor Decennien eingehend studirt (Mercer), wenngleich die Ursachen der eigenthümlichen Formveränderung auch heute noch nicht völlig aufgeklärt sind. Ebenso war seit einiger Zeit bekannt, dass heifse Natronlauge auffallender Weise nicht „mercerisirend" wirkt und auf diese Thatsache gründet sich das schon besprochene Bäuchverfahren von Thiefs und Herzig [4]), das in der Praxis eine aufserordentlich günstige Beurtheilung erfahren hat. Zahlenmäfsige Belege für die Veränderungen, die die Baumwollfaser durch Natronlauge verschiedener Concentration und Temperatur hinsichtlich Contraction und Elasticität erfährt, brachte neuerdings A. Scheurer [5]). Die früheren Erfahrungen werden durch dieselben in jeder Hinsicht bestätigt.

Praktische Verwerthung erfuhr der Mercerisationsprocefs bisher nur in vereinzelten Fällen. So kamen im verflossenen Jahre Gewebe in den Handel, die durch Aufdruck von concentrirter Natronlauge partiell contrahirt waren und dadurch ein kreppartiges Aussehen besitzen. Derselbe Effect kann auch auf umgekehrtem Wege durch Aufdruck eines Schutzpappes coagulirender Substanzen (Albumin) und Passiren des Stoffes durch Natronlauge erzielt werden [J. Heymann u. Co [6])]. Für seidene Gewebe empfiehlt Depouilly [7]) für den gleichen Zweck ein Aufdrucken von concentrirter Phosphorsäure und Erwärmen auf ca. 40°.

Ueber die Chemie der Seiden- und Wollfaser liegen interessantere Angaben nicht vor. H. Silbermann [8]) weist mit Recht darauf hin, dafs die alten Analysenresultate von Mulder über die Zusammensetzung der Seidenfaser der Wiederholung nach neueren Methoden bedürftig sind und giebt einige Zahlen, welche das Verhältnifs von Fibroin zu Sericin in der chinesischen Rohseide auf rund 1:3 festsetzen. Von Interesse ist ein Vorschlag von J. Soltau [9]), welcher zum Entbasten der Seide an Stelle der Seifenbäder eine Emulsion einer

---

[1]) Dingl. Journ. 1895. — [2]) Proc. chem. Soc. Nr. 142, S. 186. — [3]) D. R.-P. 85329. — [4]) Jahrb. 1894, S. 573. — [5]) Bull. soc. Mulh. 1895, S. 125. — [6]) D. R.-P. 83314. — [7]) Oesterr. Wollen- u. Leinenindustr. 1895, S. 63. — [8]) Chem.-Ztg. 1895, S. 555, 601. — [9]) D. R.-P. 85760, E. P. 1895, Nr. 4803.

kleinen Menge der Bauchspeicheldrüse (1 Proc.) anwenden will, welche bei 40 Proc. durch ihre fermentirende Wirkung die Pectinstoffe etc. (namentlich bei Tussahseide) in Lösung bringen soll.

Eine Arbeit über die Zusammensetzung der Wollfaser von W. H. Gardner[1]) bringt nichts wesentlich Neues.

Die Fabrikation der künstlichen Textilfasern hat nur geringe Fortschritte gemacht. Ein Vorschlag von R. Langhans[2]), aus Cellulose durch Phosphorsäure und Schwefelsäure eine zu spinnbaren Fäden ausziehbare Masse herzustellen, ist kaum ernst zu nehmen. Aber auch die Gewinnung der künstlichen Seide scheint auf Schwierigkeiten zu stofsen; jedenfalls ist von einer ernsthaften Concurrenz mit der natürlichen noch keine Rede. Von letzterer ist sie leicht zu unterscheiden durch das Fehlen des krachenden „Griffes“, durch die leichte Löslichkeit in Kalilauge (mit gelber Farbe), durch die Unlöslichkeit in alkalischen glycerinhaltigen Kupferoxydlösungen, ein Verhalten, das eventuell zur Trennung resp. Bestimmung beider Fasern in Geweben benutzt werden kann[3]) (E. Herzog). Für die Herstellung verwendet Chardonnet[4]) neuerdings nicht trockenes Pyroxylin, sondern ein unvollständig getrocknetes „Pyroxylinhydrat“ mit ca. 25 bis 30° Wasser.

Ueber die Gewinnung und Verarbeitung der sogenannten Meerseide aus den Faserbärten verschiedener im Mittelmeere vorkommender Steckmuschelarten brachte H. Silbermann[5]) einige interessante Mittheilungen.

Hinsichtlich der Reinigungsmethoden der rohen Textilfasern sind irgendwie erhebliche Neuerungen nicht zu verzeichnen. Bei der Wäsche der ungereinigten Wolle läfst sich nach C. Raschig die bisher fast ausschliefslich verwendete Kaliseife durch die billigere Natronseife ersetzen, wenn man ihre an und für sich ungenügende Löslichkeit in Wasser durch Zusatz von 25 Proc. eines kresolhaltigen Präparates, Solvin, erhöht. Ueber das Bleichen von Leinengarnen sei auf eine Reihe von Artikeln[6]), in welchen zum Theil sehr merkwürdige Recepte englischen Ursprungs wiedergegeben werden, im Original verwiesen. In die Seidenbleicherei, und zwar nicht bei Tussah, sondern auch bei chinesischer Seide, findet die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd immer mehr Eingang. Dasselbe wirkt am besten in schwach alkalischer Lösung (Ammoniak oder Wasserglas) bei 50 bis 60°.

Die Verwendung elektrolytisch (aus Kochsalz etc.) hergestellter Bleichflüssigkeiten (Gebauer) scheint sich im Wesentlichen noch im Versuchsstadium zu befinden; dagegen erscheinen die schon

[1]) Text. Recorder. 1895. — [2]) D. R.-P. 82857. — [3]) Färberztg. 6, 201. — [4]) D. R.-P. 81599. — [5]) Färberztg. 6, 81. — [6]) Oesterr. Wollen- und Leinenindustr. 1895, Nr. 1 bis 6.

referirten Versuche [1]), die Rasenbleiche zum Theil wenigstens durch eine Einwirkung von Ozon zu ersetzen, durchaus günstige Resultate zu liefern. Nach neueren Beobachtungen kommt eine siebenstündige Ozonbehandlung im Effect circa einer viertägigen Rasenbleiche gleich.

Ueber die Herstellungskosten des Ozons (ca. 20 g pro Stunde durch eine Pferdekraft) machte O. Fröhlich [2]) einige Angaben.

Färberei und Zeugdruck.

Theorie des Färbeprocesses. In einer bereits besprochenen Arbeit [3]) wies G. v. Georgievics aus dem Verhalten von Seide zu Indigcarmin nach, dafs aus verdünnten Lösungen relativ mehr Farbstoff von der Faser aufgenommen werde als aus concentrirter, und dafs sich das Vertheilungsverhältnifs von in Lösung bleibendem Farbstoff (= C. Flotte) zu aufgenommenem (C. Faser) vermuthlich allgemein durch einen Ausdruck von der Form $\frac{\sqrt[x]{\text{C. Flotte}}}{\text{C. Faser}} = \text{Const.}$ wiedergeben liefse.

Diese Gesetzmäfsigkeit ist auch durch eine neuere Untersuchung [4]) bestätigt worden, bei welcher zugleich der Einflufs der Structur des zu färbenden Materials berücksichtigt und geprüft wurde. Zur Verwendung kamen amorphe, aus Kupferoxydammoniak niedergeschlagene Baumwolle und gewöhnliche (beide durch gleichmäfsiges Behandeln mit Natronlauge zuvor mercerisirt) und Lösungen von Methylenblau bei 14 bis 17°. Bei dieser Temperatur nahm das feiner vertheilte Material (Cellulose) mehr Farbstoff auf als die organisirte Baumwolle, was auf Oberflächenadsorption zurückgeführt wird. Das Vertheilungsverhältnifs entsprach in beiden Fällen ziemlich genau dem Ausdrucke $\frac{\sqrt[3]{\text{C. Flotte}}}{\text{C. Faser}} = \text{Const.}$ Die Folgerungen, die aus diesen experimentell schwierigen, sorgfältigen Versuchen gezogen werden, sind die bereits referirten.

Stehen diese Ansichten auf dem Boden der physikalischen Theorie des Färbeprocesses, so fehlen auch nicht Stimmen, die chemische Auffassung vertreten. H. Erdmann [5]) will die Affinität der direct ziehenden Baumwollazofarbstoffe zur ungebeizten Baumwolle durch die (übrigens nicht neue) Annahme einer chinonartigen Structur derselben erklären, für welche bei den Benzidinderivaten verschiedene Beobachtungen zu sprechen scheinen. Bei der grofsen Additionsfähigkeit dieser Verbindungen könnte sich beim Färbe-

---

[1]) Jahrb. 1894, S. 572. — [2]) Elektrotechn. Zeitschr. 1895, S. 16, 67. — [3]) Jahrb. 4, 574 ff. — [4]) G. v. Georgievics und E. Löwy, Monatsh. f. Chem. 1895, S. 345. — [5]) Chem. Ind. 1896, S. 1.

processe die Cellulose der Baumwolle an die Stelle der doppelten Chinonbindung zu einer chemischen Verbindung addiren. H. Silbermann[1]) neigt in dieser Frage mehr zu der Ansicht von C. Weber[2]) und weist darauf hin, dafs bei der Annahme von Diffusionsvorgängen beim Färben mit Benzidinfarbstoffen auch die Gröfse des Moleküls in Betracht zu ziehen sei.

Im Zusammenhange mit den Theorien des Zustandekommens von Woll- und Seidefärbungen untersuchte C. Weber[3]) das Verhalten von mit etwas Essigsäure versetzten Albuminlösungen gegen verschiedene basische und saure Farbstoffe. Dieselben liefern beim Erhitzen lebhaft gefärbte wasserunlösliche Niederschläge, die etwa dieselbe „Seifenechtheit“, d. h. Zersetzlichkeit durch Alkalien besitzen, wie die entsprechenden Wollfärbungen. Weber fafst die Niederschläge als Albuminlacke auf, in denen das Albumin, je nach der Natur des Farbstoffes, die Rolle einer Säure, einer Base oder von beiden zugleich spielt. Reine Beizenfarbstoffe, wie Alizarin (das in Boraxlösung mit Essigsäure versetzt zur Anwendung kam), geben mit Albuminlösung ebenso wenig Niederschläge, wie sie Wolle direct anfärben, sondern erst auf Zusatz eines Metallsalzes. Die Fortsetzung der Versuche verspricht interessante Ergebnisse, da bei der Aehnlichkeit der Zusammensetzung von Eiweifs und Woll- und Seidenfaser eine Parallele in ihrem Verhalten gegen Farbstoffe nicht ausgeschlossen erscheint.

Dieselben rein chemischen Gesichtspunkte sind auch für E. Reifse[4]) mafsgebend, der in gefärbter Wolle und Seide salzartige Verbindungen des Farbstoffes mit den sauren (COOH) resp. basischen (NH_2) Gruppen der Faser annimmt. Wolle und Seide unterscheiden sich namentlich dadurch, dafs in ersterer die basischen, in letzterer die sauren Eigenschaften stärker ausgeprägt sind (?). Infolgedessen sollen saure Farbstoffe, in welchen durch Vorhandensein von basischen Gruppen der saure Charakter nicht so stark accentuirt ist, Seide besser anfärben als Wolle, rein saure Farbstoffe sich mehr für Wolle eignen. Leider stimmen diese Deductionen aber in der Praxis sehr häufig nicht, und die Erklärungen, die R. für derartige Fälle giebt, sind ganz unhaltbar.

Die Frage, in welcher Form sich beim Färben von Wolle etc. beispielsweise mit Fuchsin der Farbstoff auf dem zu färbenden Material befindet, wurde in einer interessanten, bereits referirten Arbeit von G. v. Georgievics[5]) dahin beantwortet, dafs bei Fuchsinfärbungen das Vorhandensein einer gefärbten Rosanilinbase vom Chinonimidtypus anzunehmen sei, deren Existenz auch auf anderem, rein

[1]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1683. — [2]) Jahrb. 1894, S. 574. — [3]) Färberztg. 1894/95, S. 113, 131. Vergl. auch Cap. Theer- und Farbenchemie. — [4]) Ibid. 1894/95, S. 230, 250. — [5]) Jahrb. 1894, S. 576.

chemischen Wege wahrscheinlich gemacht werden konnte. (Eine Prioritätsfrage hinsichtlich der Entdeckung dieser Base wurde inzwischen vom Verf. gegenüber den Angaben des Referates richtiggestellt.) Der Einwand, dafs beim Färben von Glas und Thon mit Fuchsin die chemische Wirkung der Kieselsäure in Betracht komme und die Färbung etwa auf die Bildung von kieselsaurem Rosanilin zurückzuführen sei [H. Erdmann[1])], dürfte belanglos sein[2]). Schwerwiegender sind Versuche, die R. Gnehm[3]) zur Prüfung dieser Theorie anstellte. Bekanntlich läfst sich Seide etc. nicht nur in wässerigen Lösungen von Fuchsin roth färben, sondern auch in wässerigen oder ammoniakalischen Lösungen der ungefärbten Rosanilinbase. In letzteren die Bildung der gefärbten Rosanilinbase anzunehmen, ist schon an und für sich unwahrscheinlich. Sollte dieser Fall aber doch eintreten, so müfsten sich die mit Fuchsin und Rosanilin hergestellten Färbungen auf Seide (gegen Lösungsmittel etc.) auch gleich verhalten, was nicht der Fall ist. Auch die auf Glasperlen mit Fuchsin und Rosanilin erzeugten Färbungen zeigen ähnliche Verschiedenheiten, für welche die Theorie von v. Georgievics eine plausible Erklärung bisher nicht gegeben hat.

Wolle. Auf dem Gebiete der Echtfärberei der Wolle ist eine Verordnung einer als äufserst sparsam und vorsichtig bekannten Behörde zu verzeichnen, die, wenn sie auch nicht ohne Vorläufer gewesen ist, nicht verfehlen wird, wichtige Folgen nach sich zu ziehen. Durch Erlafs vom 14. November 1894 hat die preufsische Militärbehörde die Zulassung gewisser künstlicher Theerfarben zum Färben von Militärtuchen zugelassen, nachdem sie sich durch jahrelange eingehende Prüfung von der Ueberlegenheit derselben gegenüber den bisher vorgeschriebenen natürlichen Farbstoffen — Indigo, Blauholz, Gelbholz — überzeugt hatte. Dem entsprechend wurden auch die bisherigen Prüfungsmethoden geändert[4]).

Es ist von Interesse, die Farbstoffe hier zu nennen, welche den vorgeschriebenen Bedingungen genügen. Es sind dies:

Alizarinblau (B = Badische Anilin- und Sodafabrik), Alizarincyanin und Brillantalizarincyanin (E = Farbwerke Elberfeld), Säurealizarinblau (H = Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius und Brüning), Anthracenblau, Alizarinindigblau (B), Brillantalizarinblau (E).

Alizarinschwarz (B), Alizarincyaninschwarz (E), Alizarinschwarz (H), Diamantschwarz (E).

Alizaringelb und Beizengelb (H), Diamantgelb und Chromgelb (E), Carbazolgelb, Galloflavin und Beizengelb (B).

---

[1]) Chem. Ind. 1894, S. 423. — [2]) G. v. Georgievics, Chem.-Ztg. 1895, S. 426. — [3]) Färberztg. 1895/96, S. 361. — [4]) Ibid. 1895/96, S. 166.

Alizarinorange (B, E und H).
Alizarinroth (B, E und H), Anthracenroth (E).
Anthracenbraun (B und E), Alizarinbraun (H).
Coeruleïn (B, E und H), Alizaringrün (B, E und H).

Also hauptsächlich Beizenfarbstoffe der Alizarinreihe neben einigen Azofarbstoffen (in erster Linie Diamantschwarz) [1]. Die Anwendung derselben erfolgt für dunkele Töne (Schwarz, Blau, Grün) ausschliefslich nach vorherigem Beizen mit Chrom, und auch neuerdings ist wiederholt die Frage discutirt worden [2], ob bei letzterer Operation der dem chromsauren Kali gewöhnlich zugesetzte Weinstein nicht mit demselben Erfolge durch die billigere Oxalsäure ersetzt werden könnte. Eine Entscheidung in dieser für die Wollfärberei so wichtigen Frage steht noch aus; durch Versuche im Kleinen ist sie kaum zu lösen, da aufser dem Kostenpunkt (das Verhältnifs der beiden Verbindungen ist gegenwärtig unter Berücksichtigung der nothwendigen Mengen etwa 3:2) auch wesentlich andere Umstände in Betracht kommen, die nur durch längere Praxis ermittelt werden können. Die günstige Wirkung, welche Weinstein oder Oxalsäure beim Beizen mit Bichromat ausüben, ist zweifellos auf dieselbe Ursache zurückzuführen und darf in ihrem Wesen gegenwärtig als aufgeklärt betrachtet werden. Sie beruht auf der Bildung von Doppelsalzen der Chromoxydoxalate resp. -tartrate, die vermöge ihrer Dissociationsfähigkeit von der Wollfaser langsamer und gleichmäfsiger fixirt werden.

An Stelle der beiden Zusätze wurde neuerdings auch Milchsäure [3] vorgeschlagen, die in ähnlicher Weise wirken soll und gegenwärtig in Folge ihres wesentlich erniedrigten Preises nicht ganz ausgeschlossen ist.

Neben obiger Methode der Fixirung von Beizenfarbstoffen auf der Wollfaser gewinnt in letzter Zeit namentlich das Fluorchrom immer mehr Terrain in der Praxis, welches eine nachträgliche Ueberführung bereits aufgefärbter Beizenfarbstoffe in Farblacke ermöglicht. So werden mit Säurealizarinblau BB, GR (vermuthlich aus Anthrachryson dargestellt, Farbw. Höchst) nach diesem Verfahren sehr reib- und walkechte Nuancen von befriedigender Lichtechtheit hergestellt [4], desgleichen mit den wasserlöslichen Chlor-, Brom- und Nitroalizarinderivaten derselben Firma [5]).

Zunehmender Verwendung erfreuten sich von direct färbenden Wollfarbstoffen in letzter Zeit namentlich einige „Sulfon“farbstoffe

---

[1]) Vergl. hierüber auch M. Kitschelt, Färberztg. 1895/96, S. 277, 295, 317; E. Hoffmann, ibid. 1895/96, S. 1. — [2]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 225, 514; E. Löwenthal, Chem.-Ztg. 1895, S. 262, 304; P. Körner, Färberztg. 1895/96, S. 263; A. Ganswindt, Chem.-Ztg. 1895, S. 454. — [3]) J. R. Denison, Journ. soc. dyers and col. 1895, p. 98. — [4]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 692. — [5]) D. R.-P. 78 928.

der Farbw. Elberfeld, namentlich Sulfocyanin 3 G, Sulfonschwarz G und R, welche in einem Bade gefärbt Nuancen von befriedigender Echtheit geben [1]).

Baumwolle. Läfst sich somit constatiren, dafs das verflossene Jahr die Wollfärberei wieder um einen bedeutenden Schritt in der Richtung des Endziels der Farbenfabrikation — Unabhängigmachen von natürlichen aufsereuropäischen Farbstoffen — gefördert hat, so läfst sich das Gleiche mit noch gröfserer Berechtigung von der Baumwollfärberei und -druckerei behaupten.

Die Türkischrothfärberei kann gegenwärtig im Princip im Wesentlichen als aufgeklärt, in der praktischen Ausführung als abgeschlossen angesehen werden. [Einen bemerkenswerthen Aufsatz über ihre Entwickelung brachte Henry Schmid [2]).] Schwierigkeiten bietet dagegen immer noch die Herstellung von Alizarinroth neben echtem Blau [Indigo] [3]), die wichtigen von der Mode nahezu unberührten „Blaurothartikel“, für deren Erzeugung resp. Ersatz auch neuerdings wieder eine Anzahl von Verfahren vorgeschlagen und zum Theil auch praktisch ausgeführt wurden.

So erhält man rothe Muster auf blauem Grunde durch Ausfärben mit dem basischen Naphtindon (L. Cassella u. Co.), einem Azoderivat des Safranins, welch letzteres daraus durch Aufdruck eines Reductionsmittels regenerirt und durch gleichzeitige Anwendung eines Eosinlackes etc. nuancirt werden kann. Wichtiger sind die Methoden, die auf der Erzeugung von unlöslichen waschechten Azofarbstoffen auf der Faser basiren. Ueber die zunehmende Verwendung von p-Nitranilinroth und Dianisidinblau wurde bereits ausführlich berichtet [4]). Die Schwierigkeiten, welche bei diesen Farbstoffen namentlich in kleineren Etablissements die (durchaus nicht unbedingt nothwendige) Anwendung von Eis beim Diazotiren und der Diazotirungsprocefs selbst verursachen, konnten seitens der Farbenfabriken in verschiedener Weise gehoben werden — durch Ausarbeitung sehr genauer Recepte zum Diazotiren von p-Nitranilin resp. Dianisidin, das um so leichter erfolgt, je mehr freie Säure zugegen ist und durch Herstellung haltbarer Diazoverbindungen. Von letzteren sind zu nennen Azophorroth PN [5]) (Farbw. Höchst), das stark saure, im Vacuum eingedampfte und mit entwässertem Aluminiumsulfat zur Trockne gebrachte p-Nitrodiazobenzolsulfat, Mülhäuser Roth und p-Nitranilroth [6]) (Fabr. de produits chim. de Than et Mulhouse), anscheinend naphtalinsulfosaures p-Nitrodiazobenzol, sowie Naphtolblau derselben Firma [7]), eine analoge Dianisidin-

[1]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 1068. — [2]) Chem.-Ztg. 1895, S. 777, 808. — [3]) Vergl. Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, Heft 3 und 4. — [4]) Jahrb. 4, 578. — [5]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 1227. — [6]) Ibid. 1885, S. 401. — [7]) Ibid. 1895, S. 226.

verbindung. Diese Substanzen sind bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, wesentlich schwächer ($^1/_4$ bis $^1/_7$) als die freien Basen in ihrer Wirkung, und dürften ihrer bequemen Anwendung wegen namentlich in kleinen Färbereien Verwendung finden.

Auch von der Fähigkeit des diazotirten Dianisidins, in schwach saurer Lösung mit β-Naphtol zu combiniren, hat man neuerdings versucht, praktischen Nutzen zu ziehen, indem man das Gewebe mit β-Naphtol, Natronlauge, Türkischrothöl und Nitrit pflatscht und eine essigsaure, mit Kupferchlorid versetzte Lösung von Dianisidinsalz aufdruckt.

Die Herstellung dieser Farben für sich allein bietet kaum noch Schwierigkeiten, die jedoch eintreten, wenn man mehrere dieser „Eisfarben", namentlich p-Nitranilin und Dianisidin, zu Blaurothartikeln zu combiniren versucht, da das für Dianisidinblau nothwendige Kupfersalz die Nuance eines daneben liegenden p-Nitranilinroths in Braun verwandelt, oder beim Passiren bereits blaugedruckter Waare durch diazotirtes p-Nitranilin letzteres das an den blauen Stellen nicht völlig combinirte β-Naphtol anfärbt und das blaue Muster (auf rothem Fond) trübt. Man hat versucht, diesen Mifsständen in verschiedener Weise zu begegnen.

Ein Zusatz von rothem Blutlaugensalz [1]) zur p-Nitranilindruckfarbe verhindert durch Bildung von unlöslichem Ferricyankupfer die Nuancenveränderung des Roth beim Passiren durch diazotirtes Dianisidin. Sicherer ist ein von Tschudi u. Co. (Schwanden) ausgearbeitetes Verfahren, nach welchem [2]) der Druckfarbe schwefelsaure Thonerde zugesetzt wird; dieselbe verhindert bei der Dianisidinpassage die Entwickelung von noch uncombinirtem β-Naphtol im rothen Muster. Wesentlich zur Herstellung blauer Muster auf rothem Grunde dient ein sinnreiches (von Schwarz-Guntramsdorf ausgearbeitetes), vielfach angewandtes Verfahren [3]): Man druckt zunächst eine Farbe aus Diazodianisidin und Kupferchlorid, dem etwas Ammoniumpersulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, zugesetzt ist. Dasselbe verwandelt nicht combinirtes β-Naphtol an den bedruckten Stellen in nicht combinirendes Dinaphtol; um eine etwaige Einwirkung des Kupfersalzes auf das Roth bei der nun folgenden Passage durch Nitrodiazobenzol zu verhindern, wird die Diazolösung mit oxalsaurem Ammon versetzt.

Neben Blau aus Dianisidin und p-Nitranilinroth kommen als Eisfarben noch in Betracht die Diazoverbindungen von o- und m-Nitranilin (Orange) und Benzidin, o-Nitrobenzidin (Puce), α-Naphtylamin und Amidoazobenzol (Granat) und neuerdings auch Azo-

[1]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 285; Schwarz und Bloch, Bull. soc. ind. de Mulhouse 1896; Färberztg. 1895/96, S. 172. — [2]) Ibid. 1895, S. 965; Farbwerke Elberfeld, D. R.-P. 84701. — [3]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 802; Farbwerke Höchst, D. R.-P. 83964.

schwarz[1]) (Farbw. Höchst), vermuthlich eine Mischung von Dianisidin mit Benzidin und o- resp. m-Nitranilin, sowie Amidoazobenzol-α-naphtylamin (Farbenfabriken Elberfeld). Die Präparation der Waare ist in allen Fällen die gleiche und erfolgt durch Foulardiren mit β-Naphtol, Natronlauge und Türkischrothöl (event. unter Zusatz von Antimonsalz[2]), über dessen Anwendung sich ein Prioritätsstreit zwischen C. Kurz und L. Caberti erhob[3]). Das als Weifsreserve gewöhnlich benutzte Natriumsulfit giebt auf Türkischrothölpräparationen keine völlig befriedigenden Resultate. Ein Zusatz von circa 10 Proc. 2, 7-β-Naphtolsulfosäure zum Naphtol (Naphtol R, Farbw. Höchst) läfst das p-Nitranilinroth etwas blaustichiger ausfallen.

Kein Zweig der Färberei hat in den letzten Jahren eine so völlige Veränderung erfahren, wie die Färberei der Baumwolle seit der Einführung der direct färbenden Azofarbstoffe. Die Verwendung derselben zum Färben von loser Baumwolle[4]) und von Baumwollsammet[5]) übertrifft bereits die aller anderen Farbstoffe und nimmt auch bei Garnen, Cops etc. beständig zu, da es die Farbenfabriken verstehen, durch Darstellung neuer Farbstoffe dieser Classe den gesteigerten Ansprüchen an Echtheit gerecht zu werden. (So liegen gegenwärtig in dem Diaminogenblau[6]) von L. Cassella u. Co. Farbstoffe vor, die nach dem Diazotiren und Entwickeln mit β-Naphtol das Küpenblau an Lichtechtheit übertreffen.)

Eine wichtige Verwendung dieser Farbstoffe im Baumwolldruck basirt auf ihrer Reductionsfähigkeit, welche gestattet, weifse resp. bunte Dessins auf gefärbtem Fond herzustellen. Die einzelnen Verbindungen verhalten sich nun gegen Reductionsmittel verschieden resistent und es ist von Interesse, die im bestimmten Falle angebrachten Aetzen, essigsaures Zinn, Zinnchlorür, Zinkstaub und Bisulfit, zu präcisiren und die für diese Zwecke geeignetsten Farbstoffe auszuwählen. Mittheilungen hierüber aus der Praxis brachten bereits früher u. a. A. Kertesz[7]) für die Diaminfarben von L. Cassella u. Co., neuerdings sehr ausführlich E. Lauber und L. Caberti[8]), sowie R. Kubli[9]) für die Farbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Im Anschlufs an die substantiven Baumwollazofarbstoffe sei hier auf einen Farbstoff hingewiesen, der für die Schwarzfärberei der Baumwolle wichtig zu werden verspricht: Echtschwarz BS[10]) der Bad. Anilin- und Sodafabrik [aus 1, 5-Dinitronaphtalin dar-

[1]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 284, 803; D. R.-P. 83963. — [2]) Jahrb. 1894, S. 579. — [3]) Mon. scient. 1895, p. 638, 772. — [4]) R. Michel, Färberztg. 1895/96, S. 163, 182. — [5]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 1016. — [6]) Ibid. 1895, S. 338. — [7]) Färberztg. 1893/94, Heft 6. — [8]) Ibid. 1895/96, S. 181, 232, 249, 369, 381. — [9]) Ibid. 1895/96, S. 5. — [10]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 338, 935.

gestellt [1])]. Baumwolle wird von demselben bei Gegenwart von sehr viel Alkali resp. Schwefelnatrium in sehr concentrirter Lösung schon in der Kälte intensiv angefärbt. Die Färbungen sind von bemerkenswerther Licht- und Waschechtheit, doch wird die nothwendige Anwesenheit der ätzenden Alkalien im Bade vorläufig ein wesentliches Hindernifs der Anwendung bilden.

Ueber das Färben von Baumwolle mit Beizenfarbstoffen und mit basischen Farbstoffen liegen interessantere Mittheilungen nicht vor.

Die Herstellung von Chrombeizen, welche zugleich Chromsäure und Chromoxyd enthalten, und schon seit längerer Zeit in der Woll- wie in der Baumwollfärberei verwendet werden — Chrombeizen GA, Farbw. Höchst [2]) — durch partielle Reduction chromsaurer Salze beschrieb H. Silbermann [3]). Die Anwendung derselben mit nachheriger Sulfitpassage ist (wie die des Fluorchroms namentlich in der Wollfärberei) überall da angezeigt, wo Chromsäure auf den Farbstoff eine zerstörende Wirkung ausüben kann.

Beryllium stellt sich nach den Beobachtungen von M. Prudhomme [4]), entsprechend seiner Zugehörigkeit zum Calcium im periodischen System, auch in färberischer Hinsicht — in Verbindung mit Thonerde als Beize für Alizarinfarbstoffe — dem Calcium an die Seite.

Für die Fixirung von Indigo auf der Faser stehen den Baumwolldruckereien gegenwärtig zwei Substanzen zur Verfügung: Indigosalz [5]) von Kalle u. Co., die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons, die gegenwärtig übrigens meist in den Druckereien selbst aus Bisulfit und dem Keton (sogenannten Ketonblau) hergestellt wird, und Indophor [6]) (Bad. Anilin- und Sodafabrik) = Indoxylcarbonsäure, das, mit Borax aufgedruckt, durch eine alkalische Passage oder Eisenchlorid in Indigo übergeführt wird. Leider verhindern vorläufig die Preisverhältnisse eine allgemeinere Anwendung.

Ueber die Herstellung von Aetzmustern auf Indigofond durch Aufdruck von Chromaten und Passiren durch verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäurelösung brachten J. Mullerus und J. Margulies [7]) sowie Schaposchnikoff [8]) einige Angaben, die aber nicht geeignet sind, die einigermafsen räthselhafte Rolle der Oxalsäure bei diesem Verfahren aufzuklären.

Einige der Praxis entnommene Angaben über die zweckmässigste Anwendung von Tannin und Brechweinstein zum Beizen von Baumwolle für basische Farbstoffe, hinsichtlich derer auf die

---

[1]) Vergl. Cap. Theer- und Farbenchemie. — [2]) M. v. Gallois, D. R.-P. 45 998. — [3]) Färberztg. 1894/95, S. 182, 201. — [4]) Bull. soc. Mulh. 1895, S. 166. — [5]) Vergl. Jahrb. 1893, S. 509. — [6]) Färberztg. 1895/96, S. 221; Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1895, S. 574; vergl. Cap. Theer- und Farbenchemie. — [7]) Färberztg. 1895/96, S. 234. — [8]) Ibid. 1895/96, S. 165.

Originalabhandlung von Heinworth[1]) verwiesen sei, werden nicht verfehlen, zum Theil Widerspruch hervorzurufen, namentlich da bereits ziemlich eingehende Arbeiten über die Absorption von Tannin durch Baumwolle bei verschiedener Temperatur und Concentration vorliegen.

Eine Abänderung der üblichen Fixation basischer Farbstoffe durch Drucken von Tannin, Essigsäure und Farbstoff und nachheriges Dämpfen empfehlen A. Smirnoff und B. A. Rosenthal[2]), wenn es sich um Herstellung farbiger, nicht zu dunkler Böden handelt. Man klotzt in diesem Falle mit Tannin und Brechweinstein, druckt Farbstoff und Essigsäure auf und dämpft kurz.

Durch die Auffindung einer Anzahl von Diazofarbstoffen, welche Wolle und Baumwolle gleichmäfsig anfärben, ist seit einiger Zeit die wichtige Färberei der Halbwolle, bei welcher vordem nicht geringe Unbequemlichkeiten zu überwinden waren, wesentlich umgestaltet. Ein halbwollenes Gewebe gleichmäfsig in einer Nuance zu färben, bietet gegenwärtig kaum ernsthafte Schwierigkeiten. Unbequemer ist ein Färben nach Muster, ein nachträgliches Nuanciren, für das es von Werth ist, diejenigen Farbstoffe zu kennen, welche ausschliefslich die eine oder die andere Faser anfärben. Eine Zusammenstellung einiger derselben brachte G. Mecklenburg[3]).

Hinsichtlich der Färberei der Seide sei auf eine Reihe von Artikeln hingewiesen, in denen H. Silbermann[4]) die Herstellung wasserechter Färbungen (für Schirme), das sogenannte Trockenfärben seidener Gewebe mit Benzol- etc. Lösungen von Farbstoffen und die Vergoldung der Faser beschreibt. Letztere erfolgt auf galvanischem Wege, nachdem die Faser durch mittelst Formaldehyd niedergeschlagenes Silber leitungsfähig gemacht wurde.

Appretur.

Die Herstellung wasserdichter Gewebe kann bekanntlich durch Imprägniren mit sehr verschiedenartigen Substanzen (Kautschuklösungen, Thonerdesalze) erfolgen. Häufig angewandt wegen seiner grofsen Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse war in letzter Zeit Kupferoxydammoniak (Cuprammon), dessen grüne Farbe jedoch einer allgemeineren Verwendung im Wege stand. Nach einem Verfahren der Chemischen Fabrik Bettenhausen, Marquart und Schulz[5]) gelingt es indessen, dieselbe ohne Ver-

[1]) Dyer et Cal. Print. 1895, p. 42. — [2]) Färberztg. 1894/95, S. 311. — [3]) Ibid. 1894/95, S. 197. — [4]) Chem.-Ztg. 1895, S. 555, 601, 701, 832, 857. — [5]) D. R.-P. 83902.

minderung der Durchlässigkeit in Braun bis Gelb zu verwandeln durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien, von Chromaten oder von Bisulfiten. Bei halbseidenen und halbwollenen Geweben empfehlen W. Böddinghaus und Co.[1]) eine combinirte zweiseitige Imprägnation mit essigsaurem Zink und Cuprammon. Zusammenfassende Mittheilungen über die verschiedenen Verfahren veröffentlichte A. Lindemann[2]).

[1]) D. R.-P. 83904. — [2]) Färberztg. 1894/95, S. 247, 262, 279.

Photographie.

Von

J. M. Eder und E. Valenta.

Auf dem Gebiete der photographischen Optik sind im Verlaufe der letzten Jahre wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Zur Erzielung einer besseren Correction der optischen Fehler der Objective ist man bestrebt gewesen, unter Benutzung der neuen Jenenser Glassorten [1]) Objective herzustellen, welche aus drei- bis vierfach verkitteten Linsen zusammengesetzt sind. Solche Objective sind die Rapidantiplanete und Orthostigmate von Steinheil in München, die Anastigmate von Zeiſs in Jena, die Doppelanastigmate von Görz, die Collineare von Voigtländer etc. Diese neuen Objectivtypen erfreuen sich einer sehr groſsen Beliebtheit.

Der neue Steinheil'sche Rapidantiplanet unterscheidet sich von dem älteren Instrumente dadurch, daſs die dicke Hinterlinse des letzteren durch eine dreifach verkittete weitaus dünnere Linse ersetzt ist. Man erhält dadurch bei voller Oeffnung weitaus gröſsere Bildformate mit guter Vertheilung der Schärfe; die Helligkeit ist etwa 1/6,5.

Der Doppelanastigmat von Görz ist ein Doppelobjectiv, dessen beide Einzelsysteme aus je drei verkitteten Linsen bestehen, welche für sich sphärisch chromatisch und astigmatisch corrigirt sind. Auch der Collinear Voigtländer's und Orthostigmat Steinheil's bestehen aus dreifach verkitteten Linsen. Die Doppelanastigmate werden auch von Zeiſs in Jena erzeugt, welche Firma sehr bequeme Anastigmatsalzlinsen in den Handel bringt [2]). Diese Firma erzeugt neuester Zeit, ebenso wie Görz in Berlin, Anastigmate mit vierfach verkitteten Linsen, und die optische Fabrik Grundlach in Rochester [3]) kündigt Objective mit zwei je fünffach verkitteten Linsen an, welche nach dem Typus des Aplanaten gebaut sind.

[1]) Siehe unser Referat Jahrgang 1892 dieses Jahrb., S. 500. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1896, S. 216. — [3]) Photogr. Ann. September 1895.

Die Wirkung des Lichtes auf Bleibromid studirte R. S. Norris[1]), nachdem bereits Wells die Empfindlichkeit dieses Salzes erwähnt hatte[2]).

Bleibromid dunkelt am Lichte viel langsamer als Silberbromid. Das dunkle Product wurde auf seinen Bromgehalt untersucht, wobei sich ein Verlust von 2 bis 4 Proc. Brom durch die Luftwirkung ergab. Reines Bleibromid wird im Lichte sowohl in Krystallen als im geschmolzenen Zustande in einer Sauerstoff- wie auch in einer Wasserstoffatmosphäre dunkel; es dürfte somit eine Dissociationserscheinung vorliegen.

Namias[3]) schrieb über die Photochemie der Quecksilbersalze.

Ueber den Einflufs des Lichtes auf Eisenchloridlösung stellte Röser[4]) Versuche an. Wenn man eine eisenchlorürhaltige Eisenchloridlösung in verschlossenen Gefässen längere Zeit dem Einflusse des Lichtes aussetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von der Zusammensetzung eines Oxychlorides, $FeCl_3\,6\,Fe_2O_3 + 9\,H_2O$, aus. Im Dunkeln findet diese Ausscheidung nicht statt. Reine Eisenchloridlösung bleibt in beiden Fällen unverändert.

Nach Mond und Langer[5]) ist die durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf fein vertheiltes Eisen entstehende flüchtige Verbindung $Fe(CO)_5$, (Ferropentacarbonyl) lichtempfindlich. Dieselbe, eine gelbe Flüssigkeit, giebt im Lichte unter Kohlenoxydentwickelung goldfarbige Krystalle von $Fe_2(CO)_7$ (Diferroheptacarbonyl), welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

β-Methylcumarsäure wird im Lichte polymerisirt, desgleichen Zimmtsäure[6]).

E. Wiedemann und G. C. Schmiedt in Erlangen untersuchten die Veränderung, welche KCl, NaCl, KBr, NaBr unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes eines starken elektrischen Flammenbogens erleiden; es tritt in diesem Falle, ähnlich wie bei Einwirkung der Kathodenstrahlen auf diese Substanzen, die Bildung von Subhaloïdsalzen (Goldstein) ein.

Die Empfindlichkeit des Schwefelsilbers gegen die leuchtenden und infrarothen Strahlen hatten bereits Mercadier und Chaperon untersucht und zur Construction eines Actinometers benutzt.

Rigollot untersuchte diese Processe näher, er stellte durch Elektrolyse von Schwefelnatriumlösung zwei dünne Schwefelsilberschichten her und tauchte beide in eine Salzlösung; sobald die eine

[1]) Amer. Chem. Journ. 17, 189 (1895). — [2]) Amer. Journ. Scientif. 45, 134 (1893). — [3]) Photogr. Corresp. 1895, S. 341. — [4]) Journ. Pharm. Chim. [6] 2, 250 bis 252. — [5]) Photogr. Arch. 1895, S. 154. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 1895, S. 66.

derselben Lichtstrahlen ausgesetzt und ein Galvanometer eingeschaltet wurde, konnte ein photoelektrischer Strom beobachtet werden. Es wirkt besonders Infraroth kräftig ein, weniger stark Roth von A bis b, und diese Wirkung hört bei F nahezu auf; die bestrahlte Platte wird negativ elektrisch [1]).

Zur Spectralanalyse bedient man sich in immer steigenderem Maſse der photographischen Beobachtungsmethode, sowohl bei Arbeiten mit Prismenapparaten als mit Concavgittern. Für das brechbarste Ultraviolett sind Quarz- resp. Fluſsspathprismen den Gittern überlegen.

Eder und Valenta arbeiten von der Wellenlänge $\lambda = 2400$ bis 1900 mit Vorliebe mit einem Quarzprisma, während sie im sichtbaren, sowie dem daran anschlieſsenden Bezirk des Ultraviolett mittelst eines Rowland'schen Concavgitters photographiren. Sie untersuchten „die verschiedenen Spectren von Kupfer, Silber und Gold" [2]), ferner veröffentlichten sie ihre Arbeiten „über drei verschiedene Spectren des Argons" [3]) und beschrieben ihren Gitter-Spectrographen, welcher im astrophysikalischen Institute von E. v. Gothard (Hereny) ausgeführt worden war.

Ferner wies Eder mittelst Spectrumphotographie die Ungenauigkeit der Bohn'schen durch directe Ocularbeleuchtung gewonnenen Beobachtung des Spectrums von Gasen und Flammen nach [4]).

Auch Dr. Hasselberg benutzte bei seinen Untersuchungen über das Bogenspectrum das Concavgitter mit photographischer Methode, ebenso wie Professor Kayser (Argon- und Heliumspectrum), Professor Runge (Heliumspectrum), Professor Exner und Haschek (Spectren der Elemente, Sitzungsberichte d. Wiener Akad. d. Wissensch. 1895), welche Letzteren die Spectrumphotographien zum Zwecke der Ausmessung auf einen vergröſserten Maſsstab projicirten, was rascher vor sich geht, als die Ablesung unterm Mikroskop, obschon letztere Methode vielleicht etwas genauer sein dürfte.

Von Crew in Evanston erschienen prächtige Photographien des Bogenspectrums von Magnesium.

Crookes, welcher mit mehrfachen Quarzprismen das Argonspectrum etc. photographirte, ohne die Genauigkeit der Gitterapparate zu erreichen, benutzt zur Herstellung sehr präciser Spaltbacken für Spectrographen (nach mehrfachen Versuchen mit Iridium, Kobalt, Manganstahl) in neuester Zeit Bergkrystall, welcher keilförmig geschliffen und auf der einen Fläche mit einem undurch-

[1]) Compt. rend. **121**, 164; Chem. Centralbl. 1895, **2**, 429. — [2]) Denkschr. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien **63** (1896). — [3]) Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien, December 1895 (vorläufige Mittheilung). — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 219; **19**, 1.

sichtigen Ueberzug versehen ist; die der Schneide unmittelbar benachbarten Quarzstellen, welche etwas Licht durchlassen, lenken dasselbe in unschädlicher Weise ab; er erzielte mit Spaltöffnungen von 0,0001 Zoll Spectrumphotographien [1]).

Die neueste grofse Entdeckung auf dem Gebiete der Physik, die Entdeckung einer neuen Art von Strahlen [2]) durch Professor Röntgen in Würzburg — welche Strahlen von den der Kathode einer Hittorf'schen Röhre gegenüberliegenden Glaswänden ausgehen, viele undurchsichtige Körper ebenso leicht wie gewöhnliches Licht den Bergkrystall oder farbloses Glas zu durchsetzen vermögen und auf photographischen Trockenplatten ähnlich wie gewöhnliche Lichtstrahlen wirken — dürfte auch für den Chemiker nicht ohne Interesse sein, da die Durchlässigkeit der verschiedenen Grundstoffe gegen diese Strahlen eine sehr verschiedene ist und die Gesammtdurchlässigkeit einer Verbindung mit derjenigen ihrer Componenten im directen Zusammenhange steht.

Ueber die Durchlässigkeit verschiedener Körper wurden von Röntgen selbst und später von verschiedenen anderen Forschern Versuche angestellt und ist die Litteratur der Röntgen-Strahlen heute vier Monate nach der Entdeckung schon eine recht bedeutende [3]).

Röntgen untersuchte eine Reihe sehr verschiedener Körper auf ihr Verhalten diesen Strahlen gegenüber, welche er, um deren unbekannte Natur anzudeuten, X-Strahlen nannte. Eder und Valenta stellten sowohl in dieser Beziehung als auch in Bezug auf die photographische Wirkung der „X-Strahlen“ gröfsere Versuchsreihen an [4]). Sie untersuchten die Durchlässigkeit von organischen und anorganischen Körpern, wie Kohlenstoff (Diamant, Graphit, Holzkohle), welche ebenso wie Verbindungen desselben mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff sehr leicht durchlässig sind, ferner von Schwefel, Selen, Jod, Phosphor (mehr oder weniger undurchlässig), Glas, Bergkrystall (ziemlich schwer durchlässig), Aluminium und dessen Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff (verhältnifsmäfsig leicht durchlässig), schwere Metalle (fast undurchlässig), zahlreiche Edelsteine (die Durchlässigkeit variirt mit der Zusammensetzung) etc.

---

[1]) Brit. Journ. of Photogr. 1895, p. 277. — [2]) Separatabdruck von Professor Röntgen's ersten vorläufigen Mittheilungen (Verlag von Stahel in Würzburg). — [3]) Mit Professor Röntgen's X-Strahlen aufgenommene und in Lichtdruck ausgeführte Abbildungen, 10 Bl. — Verlag der Renger'schen Buchhandlung, Gebhardt u. Wilisch in Leipzig; ferner Müller, Röntgen-X-Strahlen, 1896; Wunschmann, Die Röntgen'schen X-Strahlen u. s. w. — [4]) Die Resultate dieser Versuche sind in einem Tafelwerke: „Die Photographie mit Röntgenstrahlen“ von Regierungsrath Dr. Eder und E. Valenta, Wien 1896, in Commission bei W. Knapp, Halle a. S. und Lechner (Müller), Wien, ausführlich beschrieben.

Die Genannten untersuchten ferner das Verhalten verschiedener photographischer Platten gegenüber den Röntgen-Strahlen; es zeigte sich, dafs entgegen anderen Behauptungen die orthochromatischen Platten eher unempfindlicher als empfindlicher sind, ferner, dafs die Gelatine auf die Empfindlichkeit einen Einflufs ausübt, indem nachgewiesen wurde, dafs innerhalb gewisser Grenzen die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatinetrockenplatten für gewöhnliches Licht, gegenüber den Röntgen-Strahlen, ohne Bedeutung sei; dagegen liefsen Platten ohne Gelatine (nasse Collodionplatten, Bromsilbercollodionemulsionsplatten) fast keine Wirkung erkennen. Eder und Valenta zeigten ferner, dafs die Wärme einen grofsen Einflufs auf die Empfindlichkeit von Trockenplatten gegen Röntgen-Strahlen ausübe.

O. Wiener[1]) untersuchte eingehend die Frage: ob bei den alten Verfahren der Photographie in natürlichen Farben (von Becquerel, Seebeck, Poitevin), bei denen bekanntlich das zu Silbersubchlorid reducirte Chlorsilber eine Rolle spielt, nicht (neben Interferenzfarben oder an und für sich) Körperfarben auftreten und stellte sich die Aufgabe, die Ursachen der Farbenphotographie bei den alten Verfahren zu ermitteln.

O. Wiener weist in dieser Arbeit die Unrichtigkeit der Erklärung des Entstehens der Farben von Schulz-Sellack nach. Um die Interferenz- und Körperfarben zu unterscheiden, benutzte Wiener ein rechtwinkeliges Glasprisma von gleichfalls hohem Brechungsvermögen, durch welches die zu untersuchenden Farben betrachtet wurden. Durch die dabei eintretende Veränderung der Farben erwies sich das Becquerel'sche Bild auf spiegelnder Silberunterlage als im Wesentlichen durch Interferenz entstanden; hier hatte also Zenker richtig die Ursache in der Bildung stehender Lichtwellen erkannt. Dagegen trat bei den Bildern Seebeck's und Poitevin's keine Farbenänderung ein. Diese Bilder bestehen also aus Körperfarben und findet die Zenker'sche Erklärung auf dieselben keine Anwendung. Zu demselben Schlusse führte die Thatsache, dafs diese Bilder die gleiche Farbe im durchfallenden wie im reflectirten Lichte zeigen. O. Wiener wies ferner nach, dafs auch Becquerel's Bilder neben Interferenzfarben im geringen Mafse Körperfarben aufweisen.

Er erklärt das Entstehen der Körperfarben in der Weise, dafs er auf die Thatsache verweist, dafs von allen entstehenden Farbstoffen nur derjenige, welcher mit der Beleuchtungsfarbe gleich ist, am längsten bestehen kann, da er diese am besten reflectirt, also am wenigsten absorbirt, und in Folge dessen auch am wenigsten

[1]) Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1896, S. 55.

verändert wird; die andersfarbigen dagegen können jene Beleuchtungsfarbe absorbiren und deshalb auch wieder zersetzt werden.

O. Wiener constatirt die Möglichkeit, dafs farbige Beleuchtung gleichfarbige Körperfarben hervorbringt und damit auch die Möglichkeit, auf diesem Wege bezüglich der Photographie in Körperfarben zu guten Resultaten zu kommen.

In „Photo-Gazette“ (1895, S. 96) ist eine von Cortamine construirte Quecksilbercassette (zur Photographie in natürlichen Farben nach Lippmann's System) beschrieben und durch mehrere Figuren erläutert.

Photographien in Farben stellte Vallot[1]), angeregt durch Prof. Wiener's Untersuchungen, mittelst unechter Farbstoffe dar. Er wählte drei Farbstoffe, roth, blau und gelb, welche im weissen Lichte gleichmässig schnell ausbleichen. Das blaue Licht bleicht nur die gelben und rothen, das gelbe Licht bleicht nur die blauen und rothen Farbstoffe u. s. w. Das empfindliche, gelatinirte Papier wird auf folgendem Gemisch schwimmen gelassen: 1. 0,2 g Anilinpurpur, 50 ccm Wasser. 2. 0,5 g Victoriablau, 50 ccm Wasser. 3. 10 g Curcuma, 50 ccm Alkohol. Man trocknet das Papier, setzt es unter einem farbigen Diapositiv 3 bis 4 Tage lang dem Sonnenlichte aus, wonach eine farbige Copie erhalten wird, welche ungefähr das Aussehen einer Photochromie mittelst Silberchlorids hat.

Ueber Photographie in natürlichen Farben mittelst des indirecten Verfahrens liegen neuere Versuche von Ives, A. u. L. Lumière und Selle vor[2]).

Ives stellt seine Projectionsbilder in der Weise dar, dafs drei Negative für Roth, Gelb und Blau wie üblich von dem zu photographirenden Objecte erzeugt werden, nach diesen Negativen werden mit Chromatgelatine ohne Pigment drei Copien gemacht, welche in entsprechenden Farbstofflösungen gefärbt, getrocknet und über einander geklebt werden. — A. u. L. Lumière benutzten zur Farbenauslese orangerothe, grüne und violette Lichtfilter und stellten diesen Lichtfiltern entsprechende Trockenplatten her, deren Sensibilisirungsmaximum der Farbe, welche von diesen Filtern durchgelassen wird, entspricht. — Zur Auswahl und Superposition benutzen die Genannten das Chromleimverfahren. Eine Chromleimschichte wird unter dem betreffenden Negative belichtet, der löslich gebliebene Leim ausgewaschen und das Bild mit entsprechenden Theerfarben gefärbt. Da der Chromleim an und für sich zur Wiedergabe der Halbtöne nicht geeignet ist, setzen die Gebrüder Lumière dem Chromleim Bromsilbergelatine zu und fixiren vor dem Färben das Bromsilber aus.

---

[1]) Moniteur de la Phot. 1895, p. 318; Phot. Wochenbl. 1895, S. 417. — [2]) St. Louis Photogr. Februar 1895. — [3]) Mitgetheilt der Pariser Akad. der Wissensch. 1895.

Man stellt nun nach einander auf derselben Platte die den drei Negativen entsprechenden Bilder her und trennt dieselben durch Collodionschichten. Das Verfahren ermöglicht es durch Anwendung mehr oder weniger concentrirter Farbstofflösungen oder durch Auswaschen des überschüssigen Farbstoffes die relative Intensität des monochromen Bildes verschieden zu gestalten, und man kann die Wirkung der drei ersten Schichten durch eine vierte resp. fünfte Schichte nach Bedürfnifs verändern. Das Zusammenfügen soll leicht durchzuführen sein und wird hierdurch die praktische Verwendbarkeit des Verfahrens eine gröfsere als jene von anderen ähnlichen Methoden.

Eine originelle Methode der Wiedergabe der Farben mittelst des indirecten Verfahrens ist jene von Jolly in England[1]). Nach dessen Verfahren wird mit einer einzigen Aufnahme auf einer gewöhnlichen Bromsilberplatte ein in der Durchsicht farbig erscheinendes Positiv erhalten. Zu diesem Zwecke werden auf einer Glasplatte, ähnlich einer Rasterplatte, durchsichtige, jedoch farbige Striche (9 auf 1 mm) angebracht, und zwar derartig, dafs die ganze Platte dadurch in auf einander folgende schmale Abschnitte zerfällt, welche in den drei Grundfarben gefärbt sind. Der eine Strich dieser Abschnitte ist so gefärbt, dafs er das Licht absorbirt, welches die roth empfindlichen Nerven des Auges erregt, der andere die grünen und der dritte in gleicher Weise die blauvioletten Strahlen. Als für diesen Zweck passende Farben sind Chrysoidinorange für Roth, eine Mischung von Aethylgrün und Chrysoidinorange für Grün, und Wasserblau für Blau gewählt worden. Die so vorbereitete Scheibe läfst also an keiner Stelle weifses Licht durch, doch neben einander abwechselnd rothes, grünes und blaues Licht. Prefst man nun diese Platte gegen die Schichtseite einer Trockenplatte, so wird, wenn man dieselbe in der Cassette der Camera so anbringt, dafs die von einem farbigen Gegenstande kommenden Strahlen erst die Rasterfarbenplatte passiren müssen, ein Bild des Gegenstandes entstehen, bei dem sich alle in der Natur rothen Theile des Gegenstandes nur auf denjenigen Stellen abbilden können, wo rothe Rasterlinien sich befinden, eben dasselbe gilt für die anderen Farben.

Wenn man dann mittelst des fertigen Negatives ein Diapositiv macht und dasselbe durch eine eben solche Rasterplatte betrachtet, so müssen die Gegenstände, wenn die farbige Platte richtig gegen das Diapositiv orientirt ist, in den natürlichen Farben erscheinen. An Stelle des liniirten Farbenrasters kann auch ein mit den Grundfarben punktirter Raster Anwendung finden. — Aehnlich wie Ives (s. S. 541) verfährt Selle in Berlin bei Herstellung seiner farbigen Projectionsbilder, welche ebenfalls mittelst des Chromleimverfahrens

[1]) Photogr. Chronik 1895.

hergestellt und über einander gelegt projicirt werden. — Der Act.-Ges. für Anilinfabrikation in Berlin wurde ein „Verfahren zur Erzeugung farbiger Bilder mit Hülfe von Diazoverbindungen“ patentirt. Dasselbe besteht darin, dafs man Diazoverbindungen auf der Unterlage fixirt, unter einem Negativ belichtet, und alsdann durch Einwirkung der ursprünglich angewandten, oder einer anderen Diazoverbindung auf das gebildete Phenolderivat das Bild entwickelt [1]).

Um die photographischen Platten für jene Strahlen, für welche sie nicht oder nur wenig empfindlich sind, empfindlich zu machen, benutzt man gewisse Farbstoffe, in deren Lösungen die Platten entweder gebadet werden oder welche man den Emulsionen direct zusetzt. Wir haben über derartige Sensibilisatoren in unseren Referaten wiederholt berichtet [2]). — Dr. Eberhard stellte neuester Zeit Versuche über die Verwendbarkeit des Alizarinblaubisulfites als Sensibilisator für Trockenplatten an; das Alizarinblau wurde 1890 von O. Waterhouse [3]) zu diesem Zweck empfohlen, ist jedoch schwer löslich und deshalb nicht besonders geeignet. Es bildet aber mit Natriumbisulfit eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sehr leicht in Wasser löslich ist und einen besseren Sensibilisator darstellt als das Alizarinblau. Eberhard empfiehlt, die Trockenplatten drei Minuten in folgender Lösung zu baden:

Alizarinbisulfit (1 : 500)	4 ccm
Ammoniak	1 „
Wasser	100 „

und läfst, natürlich völlig im Dunkeln, trocknen. Die so behandelten Bromsilbergelatinetrockenplatten zeigen eine Empfindlichkeit für den Spectralbezirk von der Fraunhofer'schen Linie C bis A; die Wirkung ist zwischen B und C stärker, dann tritt eine schwächere Wirkung und von a bis über A ein Maximum auf.

Bei längerer Belichtung ist auch ein Stück des infrarothen Spectrums wirksam. Diese Platten zeigen im brechbareren Theile des Spectrums ein Maximum im Blau, von wo die Wirkung erst langsam gegen E, dann rasch fällt und ein Minimum bei D erreicht, worauf sie wieder gegen C wächst und hierauf in der geschilderten Weise verläuft. Silbernitratzusatz zum Sensibilisirungsbade erhöht die Wirkung [4]).

A. u. L. Lumière bringen neuester Zeit in der Emulsion gefärbte Trockenplatten, welche sie „Panchromatische Platten“ nennen, in den Handel [5]), dieselben sollen für Gelb, Grün und Roth empfindlich sein. [Die spectroskopische Prüfung ergab zwei Maxima der Sensibilisirung, eines im Orangeroth bei C, das zweite bei D bis

[1]) D. R.-P. 82239. — [2]) S. d. Jahrb. 4, 593. — [3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1890, S. 369. — [4]) Eder's Jahrb. f. 1896. — [5]) Revue Suisse 1895.

gegen E; die Sensibilisirung ist ziemlich ähnlich jener, wie man sie mit Vogel's „Azalin“ (Mischung von Chinolinblau und Chinolinroth) erhält. E. u. V.]

In der Praxis wird zum Sensibilisiren der Platten (orthochromatische Platten) meist entweder Eosinsilber oder Erythrosin verwendet. — Kogelmann[1]) in Graz untersuchte die Einwirkung des rothen Spectrumendes auf Bromsilbergelatinetrockenplatten und kam zu dem Schlusse, dafs diese Strahlen bis zu einem gewissen Grade die Wirkung des weifsen Lichtes bei mit solchem vorbelichteten Platten auszulöschen vermögen.

Zur Bereitung von Bromsilbergelatineplatten für die Zwecke der Herstellung von Interferenzbildern nach Lippmann[2]) (Photographien in natürlichen Farben) schlägt „Brit. Journ. of Photographie“ vor, Silbercarbonat in Gelatine zu emulsificiren, dann mittelst Salzsäure in Chlorsilber überzuführen und diese Emulsion nach dem Erstarren mit schwacher Bromkaliumlösung zu behandeln, wodurch das Chlorsilber in Bromsilber umgewandelt wird, welches bei dieser Art der Behandlung sehr fein vertheilt ist und deshalb günstig wirkt.

In neuerer Zeit versucht man die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatineplatten durch verschiedene Zusätze zur Emulsion zu heben; so empfiehlt P. Scheers[3]) den Zusatz von Harnstoff zur Emulsion; bei ammoniakalischen Emulsionen soll hierdurch die Wirkung des Ammoniaks gemäfsigt werden. In der gewaschenen Emulsion soll es das Reifen in der Kälte begünstigen. — Ernst Colby[4]) nahm ein Patent zur Herstellung von Bromsilbergelatine-Emulsionen mit einem Zusatz von Acetylchlorid, wodurch die Empfindlichkeit ebenfalls erhöht werden soll. — Nach H. W. Vogel hat die Gelatine einen wesentlichen Einflufs auf die Haltbarkeit der Platten. Der Genannte empfahl seiner Zeit, die Gelatine in der Weise zu prüfen, dafs er dieselbe in 10 Thln. Wasser löst und mit Silbernitratlösung (1 : 10), welche bis zur Lösung des Niederschlages mit Ammoniak versetzt wurde, erhitzt. Färben sich die Proben hierbei gelb bis braun, so sind sie zur Herstellung von Ammoniakemulsion nicht brauchbar.

„Ueber das nasse Collodionverfahren, die Ferrotypie und verwandte Processe, sowie die Herstellung von Rasternegativen für Autotypie“ erschien ein ausführliches Werk von Regierungsrath Dr. J. M. Eder[5]).

---

[1]) D. Photogr.-Ztg. 1896, S. 25. — [2]) Siehe unser vorjähriges Referat. — [3]) Bull. Assoc. Belge Photogr. 1896, p. 64. — [4]) Moll, Photogr. Notiz. 1895, S. 50. — [5]) 7. Heft von Eder's ausführl. Handb. d. Photogr. 1896, W. Knapp, Halle a. S.

Ueber Collodionemulsionen schrieb Baron Hübl eine Broschüre [1]).

Crofs und Bevan stellten Celluloseproducte dar, welche in Chloroform löslich sind [2]). Man benutzt Cellulosexanthat oder die Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak und fällt hieraus Cellulosehydrat. Dieses wird mit concentrirter Zinkacetatlösung gemischt, dabei bildet sich eine Art Doppelsalz, welches bei 105° C. getrocknet, mit Acetylchlorid gemischt und mit Wasser gewaschen wird. Danach ist das Product in Chloroform löslich und giebt eine glänzende durchsichtige Haut auf Glas. Diese Schichte ist als Träger der Emulsion, das Product vielleicht auch zu Emulsionen zu gebrauchen.

Die härtende Einwirkung des Formalins (wässerige Lösung von Formaldehyd) auf Gelatine wird durch eine schwach alkalische Reaction gefördert, dagegen durch Säuren herabgedrückt; nach F. Beckmann [3]) ist die so gehärtete Gelatine eine Verbindung mit Formaldehyd, und genügen 2 Tropfen einer 40procentigen Lösung des letzteren, um 1 g Gelatine wasserunlöslich zu machen.

Unter dem Namen „Bromarytpapier“ wird von der „Neuen photographischen Gesellschaft“ in Berlin ein Bromsilberemulsions papier in „endlosen Rollen“ in den Handel gebracht, welches unter Zuhülfenahme eines sehr sinnreich construirten Apparates gestattet, in wenigen Stunden viele hundert Copien anzufertigen. Diese Copien dürften wegen ihrer leichten Herstellung dem Glanzlichtdrucke Concurrenz machen und eignen sich sehr gut für gröfsere Auflagen.

Für Vergröfserungen auf Leinwand stellt G. J. Junk [4]) in Berlin eine mit Bromsilberemulsion überzogene Leinwand her, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dafs die matte Schichte durch Zusatz von Stärke zur Emulsion erzielt wird (D. R.-P. 83049).

J. Hauff in Feuerbach empfiehlt bei Entwicklung von Bromsilbergelatinetrockenplatten mit dem Metolentwickler [5]) einen sehr kleinen Zusatz von Natriumthiosulfat. Derselbe bewirkt, dafs der Entwickler die Vorzüge des Pyrosodaentwicklers, sehr brillante, detailreiche Negative zu liefern, ohne dessen Nachtheile (Grünschleier) zu besitzen, zeigt.

Bogisch [6]) ist der Ansicht, dafs die Gegenwart von Natriumthiosulfat im Entwickler bei längerer Einwirkung den Lichteindruck durch Bildung von $Na.AgS_2O_3$ zerstört. Ist nun ein langsam wirkender Entwickler zugegen, so wird die zerstörende Wirkung des

[1]) Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1895. — [2]) Photogr. Wochenbl. 1895, S. 2, 98. — [3]) Ibid. 1895, S. 165. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1896, S. 479. — [5]) Siehe unser Referat im Jahrgang 2, 541 dieses Jahrbuches. — [6]) Photogr. Arch. 1895, S. 372.

Fixirnatrons der Entwicklung vorauseilen, und die Folge ist ein Zurückbleiben des Bildes. Bei Gegenwart eines Rapidentwicklers haben die geringen Mengen Fixirnatron keine Zeit, auf das AgBr einzuwirken, es findet dann eine physikalische Attraction von Schwefel durch die schon vorhandenen Silbermoleküle statt: „das Bild verstärkt sich“; wenn aber größere Mengen von Natriumthiosulfat vorhanden sind, so wird auch beim Rapidentwickler die zerstörende Wirkung eintreten und das Bild daher zurückbleiben.

Henderson[1]) empfiehlt als Zusatz zum Hydrochinonentwickler ameisensaures Blei.

Ueber die Ersatzmittel der Alkalien in den alkalischen Entwicklern schreiben Lumière und Seyewetz[2]) in Lyon. Die Verfasser haben viele schwach alkalisch reagirende Substanzen in der Absicht auf ihre Verwendbarkeit in Entwicklern geprüft, ob dieselben geeignet seien, die ätzenden und kohlensauren Alkalien in dieser Richtung zu ersetzen. Essigsaures Natron (geschmolzen), Borax etc. fanden sie nicht brauchbar, dagegen sind basische Salze der Phosphor- und Arsensäure geeignet, in Pyrogallol-, Hydrochinon-, Eikonogen-, Paramidophenol-, Metol- und Glycin-Entwicklern die ätzenden und kohlensauren Alkalien zu ersetzen. Die arsensauren Salze eignen sich nur wegen ihrer Giftigkeit zur Herstellung von Entwicklern nicht, während z. B. dreibasisches Natriumphosphat sehr gute Resultate erzielen liefs. Der Vortheil solcher Entwickler liegt in dem Umstande, dafs dieselben weder die Haut so stark angreifen, wie die ätzenden Entwickler, noch die Gelatineschichte so leicht zum Ablösen bringen.

R. Ed. Liesegang zeigte, dafs sehr häufig das fertige Bild eines Bromsilbergelatine-Negatives neben Silber noch aus einem Farbstoffbilde bestehe. Dieses letztere giebt dem Negativ eine charakteristische Färbung. L. wies ferner nach, dafs das starke Relief der Bilder, welches beim Hervorrufen mit Pyrogallolentwickler auftritt, der gerbenden Wirkung des Oxydationsproductes vom Pyrogallol, welches sich beim Entwickeln bildet, zuzuschreiben sei[3]).

Ueber Collodionemulsionen für den Auscopirprocefs schrieb E. Valenta[4]). Für normale Negative, d. h. solche, welche mit den gewöhnlichen Handelssorten von Colloidinepapier gute Copien geben, eignet sich folgende Emulsion:

Lösung A.

Strontiumchlorid	10 g
Lithiumchlorid	5 „
Wasser	30 „
Alkohol	35 „

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1896, S. 486. — [2]) Ibid. S. 184. — [3]) Ibid. S. 11. — [4]) Photogr. Correspond. 1895. Atelier des Photogr., 1895 u. 1896.

Lösung B.

Silbernitrat	22 g
Wasser	30 „
Alkohol	60 „

Lösung C.

Citronensäure	5 g
Alkohol	40 „
Glycerin	6 „

350 Thle. 3 proc. Collodion werden mit 15 ccm von Lösung A partienweise versetzt und geschüttelt. Dann werden bei gelbem Lichte 60 ccm von B in kleinen Portionen unter Schütteln und hierauf 50 ccm C und 50 ccm Aether zugegeben. Die Emulsion giebt, auf gutem Barytpapier vergossen, ein Celloidinpapier von einem Umfange der Gradation = 16° des Papierscalenphotometers von Sawyer. Es ist sehr empfindlich und tont in Tonbädern und Tonfixirbädern gut und gleichmäfsig. Für flaue, verschleierte oder sehr dünne Negative, welche mit Albuminpapier nur sehr schlecht copiren, erhält man noch brillante Bilder, wenn man eine Emulsion verwendet, welcher man vor dem Giefsen Chromsäure oder Chromate zugesetzt hat. Setzt man z. B. zu der obigen Chlorsilbercollodionemulsion auf je 200 ccm 0,4 bis 0,8 ccm einer 10 proc. Chromsäurelösung, so färbt sich dieselbe orangeroth, und das mit ihrer Hülfe hergestellte Celloidinpapier copirt um so härter, je mehr die Emulsion Chromsäure enthält. Analog der Chromsäure wirken Chromate, und zwar fand Valenta das Calciumbichromat und Ammoniumbichromat am geeignetsten. Die Papiere werden aber durch den Zusatz von Chromsäure resp. Chromaten zur Emulsion in der Empfindlichkeit gedrückt und gehen in Tonfixirbädern stark zurück. Diese Uebelstände werden vermieden und man erhält hart und brillant copirende Celloidinpapiere, wenn man in obiger Normalemulsion das Strontium- und Lithionchlorid ganz oder theilweise durch äquivalente Mengen von Kupferchlorid oder Uranylchlorid ersetzt. Diese Papiere copiren brillant, gehen (insbesondere die Uranylchloridemulsionspapiere) in Tonfixirbädern nur wenig zurück und sind zweimal so empfindlich als Albuminpapier. Sie dürften sich deshalb, wenn es sich darum handelt, mit schleimigen oder dünnen, flauen Negativen brillante Copien zu erhalten, in der Praxis einführen und bewähren.

Bezüglich der Methoden, welche bei Untersuchung von photographischen Copirpapieren, die ja doch einen bedeutenden Handelsartikel bilden, einzuschlagen sind, war bisher nur wenig geschrieben worden. Für die meisten Fabriksproducte existiren in den analytischen Handbüchern etc. Angaben bezüglich der Untersuchung derselben auf ihren Werth; über die Emulsionspapiere

existirte bisher eine Anleitung zur rationellen Untersuchung überhaupt nicht.

Bemüht, diesem Uebelstande abzuhelfen, schlägt E. Valenta[1]) auf Grund der von ihm angestellten Versuchsreihen vor, bei der Prüfung solcher Papiere folgenden Gang einzuhalten:

1) Prüfung des zur Unterlage der lichtempfindlichen Schichte dienenden Barytpapieres, und zwar Prüfung des Rohpapieres auf Holzstoff, Bestimmung der Festigkeit und Dehnung desselben, Bestimmung der Dicke von Papier und der Schichte. 2) Mechanische Prüfung der Schichte (auf Festigkeit und Dehnungsvermögen). 3) Prüfung auf Haltbarkeit. 4) Wiedergabe der Tonabstufungen (Gradation). 5) Prüfung auf Empfindlichkeit (relative Copirzeit). 6) Verhalten des Papieres beim Tonen und Fixiren. Der Autor schildert die von ihm bei diesen Untersuchungen eingeschlagenen Methoden. Zur Bestimmung der Festigkeit des Papieres und der Schichte wird eine Zerreifsmaschine verwendet. Die Dehnung erfolgt sehr langsam, und man kann daher das Verhalten der Schichte genau beobachten. Bei vielen Papieren, insbesondere bei Celloidinpapieren, tritt bei einer gewissen Dehnung ein Zerreifsen der photographischen Schichte ein, welches sich in dem Entstehen von Querrissen kundgiebt. Dieses Verhalten gestattet einen sicheren Schlufs auf die Festigkeit der Schichte, von welcher ja auch die Haltbarkeit der Bilder bis zu einem gewissen Grade abhängt, zu ziehen. Bei Untersuchung des Rohpapieres ist es wichtig, zu constatiren, dafs dasselbe holzstofffrei sei, denn ein Gehalt an Holzstoff kann leicht das Vergilben zur Folge haben. Die Dehnung ist von Wichtigkeit, da die Genauigkeit der Messungen von Aufnahmen, welche für die Zwecke der Photogrammetrie dienen sollen, bei Copien auf Papieren, welche sich leicht dehnen, wohl eine zweifelhafte ist. Die mechanische Prüfung der Schichte ist nicht nur bezüglich der Haltbarkeit der Bilder, sondern auch der Retouchefähigkeit (bei Mattpapier) von grofsem Werthe. Zur Prüfung der Wiedergabe der Tonabstufungen (Gradation) empfiehlt Valenta Papierscalenphotometer mit ungefähr 20 Lagen dünnen Seidenpapieres. Man copirt so lange, bis die ersten Nummern sich in der Farbe nicht mehr unterscheiden lassen und zählt diejenigen Tonabstufungen, welche sich noch leicht unterscheiden lassen, wodurch man ein deutliches Bild über das Vermögen des Papieres, die einzelnen Tonabstufungen wiederzugeben (Gradation), erhält. Die Scala giebt gleichzeitig Aufschlufs über die Brillanz der Copien auf solchen Papieren. (Die praktische Verwendbarkeit dieser Methode wurde von A. v. Hübl wiederholt bestätigt. Anmerkung d. Ref.)

---

[1]) Photogr. Corresp. 1895, auch Eder's Jahrb. f. 1896.

Die Empfindlichkeit wird mit Hülfe eines Scalenphotometers von vielen Lagen sehr dünnen Papieres, dessen Lichtschwächungsvermögen genau ermittelt wurde, bestimmt und für die Praxis auf jene des Albuminpapieres bezogen. Das Verhalten der Papiere gegen bestimmte Ton- und Tonfixirbäder ist zu bestimmen, wodurch das Urtheil über den Werth des Papieres für die Zwecke des Photographen für denjenigen, welcher die Untersuchung durchführt, ein vollständiges wird.

Seyewetz und G. Chicandard[1]) untersuchten die Reactionen bei dem Fixiren des photographischen Bildes durch Natriumhyposulfit. I. Einwirkung von Säuren auf Na-Hyposulfit[2]). Hierbei zersetzt sich das Hyposulfit nach der bekannten Gleichung in SO_2, S und H_2O. Man kann annehmen, dafs vorübergehend unterschweflige Säure in Freiheit gesetzt wird, die sich dann in SO_2, S und H_2O weiter zersetzt. In Gegenwart eines Ueberschusses von Hyposulfit kann man leicht das Auftreten von H_2S und die Bildung von SO_2, sowie eines Sulfates beobachten. Die Entstehung aller dieser Körper läfst sich in folgender Weise erklären. Durch Einwirken von HCl auf überschüssiges Hyposulfit entsteht zunächst saures Na-Hyposulfit:



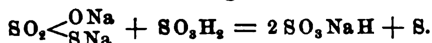
$$2\,SO_2{<}^{SNa}_{ONa} + 2\,HCl = 2\,NaCl + 2\,SO_2{<}^{SNa}_{OH} \qquad (1.)$$

Das saure Salz zerfällt sofort weiter in die oben genannten drei Körper:



$$2\,SO_2{<}^{SNa}_{OH} = SO_4Na_2 + H_2S + SO_2 + S \qquad (2.)$$

SO_2 und H_2S sind nun im Stande, sowohl auf sich selbst zu reagiren, als auch das noch vorhandene Hyposulfit zu zersetzen. Die SO_2 wirkt nach der Gleichung:



$$SO_2{<}^{ONa}_{SNa} + SO_3H_2 = 2\,SO_3NaH + S.$$

Ist das Na-Hyposulfit noch im Ueberschusse, so entsteht saures Na-Hyposulfit, das dann nach Gleichung (2) weiter zerfällt.

Eine weitere Reaction findet dann statt durch SO_2 und H_2S, wobei Pentathionsäure entsteht:



$$5\,H_2S + 5\,SO_2 = 4\,H_2O + S_5O_6H_2 + S_5.$$

II. Einwirkung von Aluminiumsulfat auf Natriumhyposulfit[3]). Wirkt das Sulfat auf überschüssiges Hyposulfit, so erfolgt beim Kochen die bekannte Reaction:

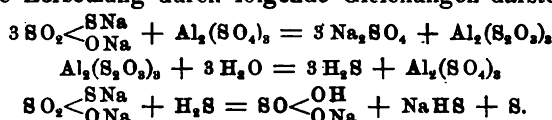


$$3\,Na_2S_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3\,Na_2SO_4 + 3\,SO_2 + S_3.$$

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**, 11 bis 18; Chem. Centralbl. **1**, 403 (1895). — [2]) Freie Salzsäure kommt vom Goldchlorid in die Tonfixirbäder. — [3]) In Tonfixirbädern ist Alaun ein häufiger, in Alaunfixirbädern ein ständiger Bestandtheil; es wird dadurch eine Härtung der Gelatineschicht bei der Fixirung angestrebt.

In der Kälte ist die Reaction ganz anders. Zuerst entsteht Natriumsulfat und Aluminiumhyposulfit. Das Aluminiumhyposulfit zerfällt langsam in Berührung mit Wasser in Aluminiumsulfat und H_2S. Findet der H_2S noch Natriumhyposulfit, so zersetzt er es langsam in Natriumdisulfit, Natriumhydrosulfid und S. Man kann diese Zersetzung durch folgende Gleichungen darstellen:



$$3\,SO_2 < \begin{smallmatrix} SNa \\ ONa \end{smallmatrix} + Al_2(SO_4)_3 = 3\,Na_2SO_4 + Al_2(S_2O_3)_3$$

$$Al_2(S_2O_3)_3 + 3\,H_2O = 3\,H_2S + Al_2(SO_4)_3$$

$$SO_2 < \begin{smallmatrix} SNa \\ ONa \end{smallmatrix} + H_2S = SO < \begin{smallmatrix} OH \\ ONa \end{smallmatrix} + NaHS + S.$$

Fixirnatron wirkt in wässeriger Lösung auf das Silberbild eines Bromsilbergelatinenegativs, wie Sexton[1]) durch Versuche constatirte, lösend ein, wenn auch nur in sehr geringem Mafse.

Auf Grund dieser Versuche lassen sich folgende Sätze aufstellen:

1. Metallisches Silber ist in Fixirnatron in geringer Menge löslich.
2. Die mit verschiedenen Entwicklern hervorgerufenen Bilder widerstehen dem Natron verschieden lange. — Eisen ist hierin am ungünstigsten.
3. Je stärker die Fixirnatronlösungen, desto schneller und intensiver die Wirkung.
4. Zur Abschwächung ist die Fixirnatronlösung nicht wohl verwendbar, weil sie die Halbtöne zuerst angreift.

Wie Pabst[2]) bei Versuchen, welche derselbe im photochemischen Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie in Wien durchführte, gefunden hat, wirken Lösungen von Fixirnatron, denen geringe Mengen von Bichromaten, wie z. B. Ammoniumbichromat, zugesetzt wurden, abschwächend auf Positivbilder ein, ohne dafs diese Lösungen die zarten Details in den Bildern zerstören würden. Der Zusatz von Bichromat zur Fixirnatronlösung darf jedoch eine gewisse Grenze nicht überschreiten, da andernfalls die Weifsen der Bilder, insbesonders bei Celloidinpapier-Bildern, leicht gelblich werden.

Als günstiges Verhältnifs zwischen Fixirnatron und Bichromat hat sich folgende Lösung bewährt:

Wasser	100 ccm
Fixirnatron	10 g
Ammoniumbichromatlösung 1 : 100	2 ccm

Die Bilder werden noch feucht nach dem Tonen und Fixiren in diese Lösung gebracht, und ist die Abschwächung von stark übercopirten Bildern auf das richtige Mafs in 3 bis 5 Minuten erfolgt.

[1]) Photographic Times. December 1895. Phot. Chronik 1895, S. 12. — [2]) Photogr. Corresp. 1895, S. 385.

Interessant ist das Verhalten der oben genannten Mischung gegen auscopirte und entwickelte Bilder. Auscopirte Bilder auf Aristo-, Celloidin- und Albuminpapier lassen sich nämlich mit diesem Gemische leicht abschwächen, während Bilder, welche leicht ancopirt und dann mit einem Entwickler (z. B. dem von E. Valenta empfohlenen Hydrochinonentwickler) hervorgerufen wurden, nur so weit abgeschwächt werden können, als dies dem Grade des Ancopirens entspricht, selbst wenn der Zusatz an chromsaurem Salze vermehrt wird. Bromsilbergelatine-Bilder, welche durch Entwickeln von Bromsilber-Emulsionspapier mit Eisenoxalat-Entwickler oder dergleichen hergestellt wurden, werden vom Bichromat gar nicht angegriffen. Man hat also in diesem Abschwächer ein Reagens in der Hand, Silberphotographien, welche durch Auscopiren, und solche, welche durch Hervorrufung erzeugt wurden, jederzeit zu unterscheiden, was ein Beweis für die verschiedene Constitution der Bildsubstanz in beiden Fällen ist. (Copien, welche im Blei-Tonfixirbad getont sind, werden leichter von dem Reagens angegriffen, als wirklich vergoldete. Die Ref.)

Ueber „die Behandlung der für den Auscopirprocefs bestimmten Emulsionspapiere“[1]) schrieb E. Valenta ein Buch, in welchem er eine gründliche Anleitung zur richtigen Behandlung dieser Papiere giebt und seine Erfahrungen bezüglich Herstellung von Ton- und Tonfixirbädern, Entwicklung solcher Papiere etc. niederlegt.

Chapman Jones[2]) weist die Gegenwart von Eisen in den Platinbildern nach und knüpft daran die Bemerkung, dafs durch diesen, wenn auch sehr kleinen Gehalt der Platinbilder an Eisen, eine gewisse Veränderlichkeit des Tones der Bilder unter Umständen hervorgebracht werden kann.

Auf dem Gebiete des Lichtpauseverfahrens[3]) ist das von Arndt und Troost in Frankfurt a. M.[4]). erzeugte „Sepia-Blitzlichtpausepapier“ zu erwähnen.

Dieses Papier giebt sehr schöne sepiabraune Bilder von grofser Haltbarkeit und ist dabei fünfmal lichtempfindlicher als das gewöhnliche Eisenlichtpausepapier.

Das Papier ist mit einem Gemische von Ferri- und Silbersalz überzogen (Ammoniumferricitrat und Silbercitrat), welche Mischung aufserdem noch Weinsäure, Citronensäure und etwas Gelatine enthält. Im Lichte wird das Ferrisalz reducirt und schlägt metallisches Silber nieder. Man erhält braune Bilder unter Strichzeichnungen (weifse Linien auf braunem Grunde) und Negativen, welche keiner

---

[1]) Verlegt bei W. Knapp, Halle a. S., 1896. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1896, S. 116. — [3]) St. Louis Photogr., Nov. 1894. — [4]) Brit. Journ. of Photogr. 1895, p. 541.

anderen Fixage als des Durchziehens durch schwache Fixirnatronlösung und Auswässerns bedürfen und sehr haltbar sind.

Für die Herstellung von Lichtpausepapier, welches schwarze Linien auf weifsem Grunde liefert, empfiehlt Nakahara in Japan [1]) folgenden Procefs. Bogen aus gut geleimtem Papier, welche das Format 18 × 20 Zoll nicht überschreiten sollen, werden mittelst eines Schwammes mit folgender Lösung präparirt:

Gummi arabicum	15 g
Wasser	110 ccm
Weinsäure	2 g
Chlornatrium	9 „
Eisenvitriol	10 „
Eisenchlorid	15 „

Das Papier wird in der Wärme rasch getrocknet. Es ist weitaus lichtempfindlicher als gewöhnliches Lichtpausepapier. Sobald die verschiedenen Linien auf weifsem Grunde entstehen, wird das Copiren unterbrochen und mit einer wässerigen Lösung von Gallussäure entwickelt. Die Entwicklung verläuft sehr rasch und wird der Druck hierauf ausgewaschen und getrocknet.

Fisch's „Verbesserter Hegrographie-Procefs" [2]) liefert ebenfalls schwarze Bilder auf weifsem Grunde. Derselbe besteht in Folgendem:

Gummi arabicum	25 Thle.
Wasser (destillirtes)	100 „
Kaliumbichromat	7 „
Alkohol	1 „

werden gemischt, mit der Flüssigkeit das Papier bestrichen und getrocknet. Dann wird unter einer Zeichnung 4 Minuten belichtet, 15 Minuten ausgewässert; wenn die Weifsen rein entwickelt sind, wird zwischen Fliefspapier und dann an der Luft getrocknet. Man trägt nun mittelst eines Pinsels folgenden schwarzen Firnifs auf:

Gebleichter Schellack	5 Thle.
Absoluter Alkohol	100 „
Rebenschwarz	15 „

taucht in ein Bad von 3 Thln. Schwefelsäure und 100 Thln. Wasser, worin sich die belichteten Theile (wo sich Chromgummi befindet) ablösen, während die schwarze Farbe dort am Papier kleben bleibt, wo die Faser durch die Entwicklung blofsgelegt wurde.

Ein sehr gutes Klebemittel für photographische Zwecke erhält man durch Behandeln von geschmolzener Gelatine mit Chloralhydrat. Der Zusatz von Chloralhydrat zur Gelatine bewirkt, dafs dieselbe auch im kalten Zustande flüssig bleibt und

[1]) Photogr. Chronik 1895, S. 125. — [2]) La Photographie au Charbon, Paris, Charles Mendel, 1896.

ein hohes Klebevermögen aufweist (E. Wiese)[1]. Nach E. Valenta[2]) bereitet man sich ein derartiges Klebemittel, wenn man 40 g weiche Gelatine mit 120 ccm Wasser quellen läfst, dann am Wasserbade schmilzt und dem Ganzen 20 bis 30 g Chloralhydrat zusetzt. Das flüssige Klebemittel hält sich, ohne Zersetzung zu erleiden, sehr gut. Valenta giebt in dem bereits citirten Buche eine Zusammenstellung von Klebemitteln für photographische Zwecke.

Von den modernen Reproductionsverfahren, welche auf photographischer Grundlage aufgebaut sind, hat die sogenannte „Autotypie“ in den letzten Jahren die gröfsten Fortschritte zu verzeichnen. Die Autotypie ist ein Verfahren, welches darin besteht, dafs man eine Aufnahme des zu reproducirenden Gegenstandes unter Vorschaltung einer mit gekreuzten parallelen Linien versehenen Glasplatte (Rasterplatte) macht, dadurch werden die Halbtöne des Bildes in Punkt und Strich zerlegt. Man erhält ein Negativ, welches, wenn man es mit der Lupe betrachtet, aus lauter kleinen, verschieden kräftigen Punkten besteht. Von diesem Negativ wird jetzt eine positive Copie auf eine hochpolirte Zinkplatte übertragen und jene Stellen der Platte, welche blank bleiben, werden mit Salpetersäure geätzt. Man erhält auf diese Weise eine Hochdruckplatte, welche in der Buchdruckpresse gedruckt werden kann. Das Uebertragen des Bildes auf die Metallplatte kann indirect oder direct geschehen. Im ersteren Falle bedient man sich des sogenannten Umdruckpapieres, in letzterem des Chromeiweifsverfahrens, des Asphaltverfahrens[3]), oder, wie dies in neuester Zeit geschieht, des sogenannten „Fischleimverfahrens“, und wählt im letzten Falle aus gewissen, näher zu erörternden Gründen eine blanke Kupferplatte als Druckplatte. Dieses letztere Verfahren wurde zuerst in Amerika ausgeübt, wo es einen grofsen Aufschwung nahm. Heute wird es auch in vielen europäischen Reproductionsanstalten cultivirt und werden damit schöne Erfolge erzielt. Die Amerikaner verwenden zur Herstellung dieser Autotypien Kupferplatten, welche mit einer sehr zarten, lichtempfindlichen Schicht von relativ grofser Empfindlichkeit überzogen sind, und brennen die Bilder nach dem Entwickeln und Trocknen mittelst eines gewöhnlichen Bunsen'schen Gasbrenners ein.

Das so entstandene, tiefbraun gefärbte „Emailbild“ besteht aus einer sehr dünnen, festen, den Säuren und Eisenchloridlösungen, wie selbige bei den verschiedenen Aetzprocessen Verwendung finden, widerstehenden Schicht, und es wird die Aetzung in einem einzigen Bade durchgeführt.

---

[1]) D. R.-P. 77103. — [2]) „Die Behandlung der für den Auscopirprocefs bestimmten Emulsionspapiere.“ Knapp, Halle a. S., 1896. — [3]) Siehe unser Referat, dieses Jahrbuch 1892, S. 517.

Zur Herstellung der erwähnten lichtempfindlichen Schicht verwenden die meisten Autoren, von denen bisher Publicationen über das Verfahren vorliegen, sogenannten Fischleim, d. i. flüssigen Leim, welcher im Handel auch unter dem Namen Syntheticon, fish glue u. s. w. erhältlich ist. Derselbe wird durch Zusatz von Eiweifs und Erhitzen der Flüssigkeit gereinigt und mit Ammoniumbichromat mit oder ohne Albuminzusatz zur Herstellung der lichtempfindlichen Masse verwendet. Diese selbst wird bei längerem Stehen bis zu einem gewissen Grade lichtempfindlicher; es übertrifft die Lichtempfindlichkeit der genannten Mischungen jene von Chromalbumin weitaus; dieselbe ist also eine verhältnifsmäfsig grofse und es genügt 1 bis $1/2$ Minute Belichtung in der Sonne, um gute Bilder zu bekommen.

Die Verwendung von Fischleim bietet aber, ganz abgesehen von dem üblen Geruche des rohen Fischleimes, mehrere Nachtheile, deren bedeutendster in dem Umstande zu suchen sein dürfte, dafs der im Handel vorkommende Fischleim bezüglich Darstellung, Wassergehalt u. s. w. kein constantes Product ist, sondern ein sehr differirendes. Abgesehen von dem verschiedenen Gehalte der einzelnen Fischleimsorten an trockenem Leim ist auch der Gehalt und die Art der zur Flüssigmachung des Leimes benutzten Säuren bei den verschiedenen Sorten von flüssigem Leim sehr verschieden. Dafs dies bei einem Körper, der die Grundlage eines Verfahrens bildet, nicht wünschenswerth erscheint, liegt auf der Hand.

Valenta[1]) ersetzte deshalb den Fischleim durch gewöhnlichen Kölner Leim und substituirte dem theuren frischen Hühnereiweifs das billigere trockene Handelspräparat.

Zur Durchführung des Verfahrens werden 100 g Kölner Leim in 600 ccm Wasser quellen gelassen und hierauf auf dem Wasserbade geschmolzen. Die resultirende Flüssigkeit kann leicht durch Zusatz von 2 bis 4 g trockenem Eieralbumin (in der nöthigen Menge Wasser gelöst) geklärt werden, indem man auf dem Wasserbade das Gemisch etwa 15 Minuten fast auf 100° C. erhitzt. Das Albumin coagulirt dabei und läfst sich leicht abfiltriren.

60 ccm von dieser Lösung werden mit einer Lösung von 3,5 g trockenem Eiweifs in 30 ccm Wasser vermischt und hierauf bei Ausschlufs des Tageslichtes 30 ccm einer 10procentigen Ammoniumbichromatlösung zugefügt. Die auf diese Weise hergestellte Lösung ist sehr lichtempfindlich und braucht nicht, wie dies viele Fischleimrecepte vorschreiben, 8 bis 12 Stunden zu stehen, sondern kann sofort filtrirt und verwendet werden.

Die Flüssigkeit ist dunkel gefärbt und ziemlich leicht flüssig, so dafs ein Zusatz von Ammoniak, wie von anderer Seite empfohlen

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 566 im Photogr. Corresp. 1894.

wurde, nicht nöthig erscheint. Die Kupferplatten werden sorgfältig überpolirt und hierauf mit Alkohol, Wasser und mit der obigen Lösung abgerieben; danach wird die Lösung aufgegossen und mit Hülfe einer Centrifuge der Ueberschufs von Flüssigkeit entfernt. Es hinterbleibt eine sehr dünne Schicht, welche mit Hülfe von geeigneten Vorrichtungen vorsichtig unter geringem Erwärmen (30 bis 40° C.) getrocknet wird.

Bei allen diesen Manipulationen ist Staub sorgfältig zu vermeiden, indem anderenfalls Punkte in der Schicht entstehen, welche zur Bildung von Flecken Veranlassung geben.

Die getrocknete Platte wird unter einem Rasternegativ (dasselbe soll eher flau als contrastreich sein, und es eignen sich zur Herstellung solcher Negative die feinen amerikanischen Originalraster besser als Raster, welche auf photographischem Wege hergestellt wurden) belichtet.

Die Copirzeit beträgt bei Sonnenlicht 1 bis 2 Minuten. Die Platte wird sodann in einer Schale in fliefsendes Wasser gelegt und ist die Entwicklung in 2 bis 3 Minuten vollendet.

Das Bild wird unter der Brause gut abgespült und hierauf über einem Gasofen vorsichtig getrocknet. Ein Behandeln mit Methylviolett, wie dies häufig vorgeschrieben wird, ist durchaus nicht nöthig, indem selbst die feinsten Details im Bilde sich nach dem Trocknen leicht erkennen lassen. Bei unterexponirten Bildern zeigt sich ein stellenweises Auslassen der Lineatur, bei überexponirten Bildern ist der Grund gedeckt und es zeigen solche Bilder nach dem Einbrennen eine gleichmäfsig bräunliche Farbe und nehmen dieselben keine Aetzung an. Das Einbrennen geschieht am besten mittelst eines kleinen Gasofens, dessen Flammen die Platte gleichmäfsig erwärmen. Die Temperatur steigt hierbei bis fast 400° C. und das Bild nimmt eine chokoladebraune Farbe an.

Man lackirt die Rückseite der eingebrannten Kupferplatte und ätzt sodann in einem Eisenchloridbade von 30° B. Die Aetzung dauert in der Regel nicht länger als 10 bis 12 Minuten und ist das Resultat bei gehöriger Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln ein vorzügliches.

Man erhält Bilder von jenen angenehmen Abstufungen zwischen Licht und Schatten und präciser Wiedergabe aller feinen Details, wie wir sie sonst eben nur bei guten Lichtdrucken gewohnt sind, und dabei ist das Verfahren so einfach und leicht durchführbar, dafs es Aussicht hat, sich auch bei uns in Bälde Bahn zu brechen und in gewissen Fällen dem heute hier gebräuchlichen Verfahren der Autotypie in Zink Concurrenz zu bieten.

SACH-REGISTER.

A.

B.

C.

D.

G.

H.

I.

J.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

Y.

Z.

AUTOREN-REGISTER.

A.

B.

C.

F.

I.

L.

M.

N.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Berichtigungen.

S. 161, Z. 5 v. u. lies **Oxalyldibenzylketone** statt -dibenzilketone.
S. 195, Z. 1 der Anmerkung lies **S. Reformatzky** statt R. Reformatzky.
S. 218, Z. 13 v. o. lies **Marchetti** statt Marchelli.
S. 255, Z. 6 v. o. lies **M. Spica** statt P. Spica.
S. 258, Z. 3 des Textes v. u. lies **Scopolamin** statt Scopalamin.
S. 420, Z. 22 v. o. lies **Kauffmann** statt Kaufmann.
S. 490, dritte Gleichung lies:

NH, O, N, OH + H_2N, HO = NH, N, N, O + $2\,H_2O$.

S. 529, Z. 3 der Anmerkung lies **R. Löwenthal** statt E. Löwenthal.
